Química

jorge bozal

5º curso

teide

JORGE BOZAL

Catedrático de Bioquímica
Universidad de Oviedo

QUÍMICA

QUINTO CURSO

EDITORIAL TEIDE * BARCELONA

Obra aprobada por el
MINISTERIO DE EDUCACIÓN Y CIENCIA
(O.M. de 3 de agosto 1966)
P.V.P.: 66 ptas.

Primera edición: 1961
Segunda edición: 1965
Tercera edición: 1967
Cuarta edición: 1968
Quinta edición: 1969
Sexta edición: 1970
Séptima edición: 1971
Octava edición: 1972
Novena edición: 1972

© 1961 Editorial Teide - Viladomat, 291 - Barcelona-15 - Printed in Spain

Gráficas Universidad - Arquímedes, 3 - Sant Adrià del Besós (1972) - Dep. legal: B. 16647 72

QUÍMICA

QUIMICA GENERAL E INORGANICA

1. ESTRUCTURA DEL ÁTOMO

El átomo como cantidad mínima de un elemento. — Saber cómo está constituida la materia ha sido siempre motivo de preocupación para el hombre dedicado al estudio de los fenómenos naturales. El descubrimiento de las leyes de la combinación química por Lavoisier, Proust y Dalton, permitió a este último establecer que los elementos químicos estaban formados por pequeñas partículas. A estas partículas se les dio el nombre de *átomos.*

El átomo es la menor cantidad de materia de un elemento químico capaz de intervenir en una combinación.

Asimismo, es la menor porción de materia de dicho elemento que conserva las propiedades físicas y químicas del mismo.

También afirmó Dalton que todos los átomos de un elemento químico poseían la misma masa, y de su comportamiento dedujo que no eran divisibles en partículas menores. De aquí el nombre dado a estas partículas, que significa "indivisible".

Por otra parte, las experiencias realizadas por Faraday, quien demostró que algunas disoluciones conducían la corriente eléctrica y que al pasar ésta por las mismas se producían cambios químicos, y el descubrimiento del electrón y los fenómenos de radiactividad, demuestran que los átomos de los elementos están formados por entidades menores y que su estructura es compleja.

Experimentos de descargas eléctricas en gases enrarecidos. — La divisibilidad de los átomos se pudo poner de manifiesto estudiando los fenómenos que ocurren al producirse una descarga eléctrica en el seno de un gas a presiones inferiores a 1/100 de mm de Hg, contenido en un tubo de vidrio, en cuyos extremos se han colocado dos placas metálicas que actúan de electrodos o polos.

Si el tubo se halla lleno de un gas cualquiera a la presión indicada, al establecer una gran diferencia de potencial entre los electrodos se podrá comprobar que hay paso de corriente en el seno del gas. Un gas a tan baja presión se llama gas enrarecido; el voltaje necesario para producir la descarga eléctrica en estas condiciones es de unos 10.000 voltios.

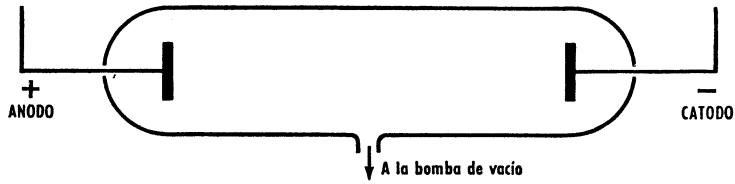


FIG. 1
Producción de rayos catódicos

El esquema (fig. 1) muestra un tubo de descarga sencillo, llamado *tubo de Crookes.*

Al producirse la descarga eléctrica a tan baja presión, el tubo tiene un aspecto oscuro y en la pared opuesta al cátodo aparece una fluorescencia. Ésta es debida a una radiación que, partiendo del cátodo, se dirige hacia el ánodo: son los *rayos catódicos.*

Si se interpone entre el cátodo y el ánodo una placa de blenda (SZn), se observan relampagueos intermitentes, lo que demuestra que el flujo de electricidad se realiza en porciones discretas, pues, en caso contrario, el relampagueo sería constante.

Los rayos catódicos poseen las propiedades siguientes: se desplazan en línea recta, proyectan sombras, se hallan formados por partículas materiales, ponen incandescentes placas metálicas, tienen carga eléctrica negativa y producen fluorescencia. Son también capaces de impresionar placas fotográficas.

Las propiedades inherentes a los rayos catódicos permanecen invariables cualquiera que sea el gas contenido en el interior del tubo, lo que prueba que las partículas que los constituyen son comunes a todas las clases de materia. Están formados por *electrones.*

El electrón es una de las partículas subatómicas constituyentes de la materia, posee una masa de $9{,}11\ 10^{-28}$ g, que es aproximadamente 1/1840 de la masa del átomo de hidrógeno, y su carga eléctrica negativa equivale a $1{,}602.\ 10^{-19}$ culombios. La carga eléctrica del electrón es la cantidad de masa eléctrica menor que se conoce; por ello se le llama *carga elemental.*

Rayos positivos. El protón. — Si en los experimentos realizados en los tubos de rayos catódicos se utiliza un cátodo perforado, se pone de manifiesto la existencia de haces de rayos positivos que, partiendo del ánodo, se dirigen hacia el cátodo (fig. 2).

Al producirse la descarga eléctrica, en las condiciones ya indicadas, aparece en la parte del tubo colocada detrás del cátodo una fluorescencia, que no se observa si el cátodo es una placa sin orificios. La radiación producida recibe el nombre de *rayos positivos o canales,* porque atraviesan las perforaciones o canales practicados en el cátodo.

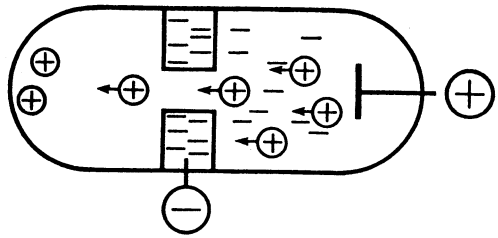


FIG. 2
Producción de rayos positivos

Los rayos positivos están constituidos por partículas materiales, que siempre poseen carga positiva. La masa y la carga de las partículas constituyentes dependen de la naturaleza del gas que existe en el interior del tubo; si aquél fuese el hidrógeno, la masa de las partículas que constituyen los rayos positivos es menor que la producida en la descarga en el seno de cualquier otro gas (sería aproximadamente igual a la masa de un átomo de hidrógeno), y la carga eléctrica positiva es de igual magnitud que la del electrón, pero de signo contrario.

Estas partículas reciben el nombre de *protones*. Son átomos de hidrógeno a los que se ha arrancado un electrón, es decir, son *iones positivos de hidrógeno*. Los rayos positivos son, en general, iones positivos del gas que existe dentro del tubo.

Núcleo del átomo. — Descubierta la existencia en el átomo de cargas eléctricas de signo diferente (protones y electrones) y que éstas se hallan en igual número, puesto que el átomo es neutro eléctricamente, surgió la pregunta de cómo se hallarían distribuidas dichas partículas en el interior del mismo.

En un principio, J. J. Thompson supuso que el átomo era una especie de nebulosa o esfera de electricidad positiva en la cual se hallaban embebidos los electrones; la carga eléctrica se hallaría distribuida de modo uniforme en todo el volumen del átomo (fig. 3).

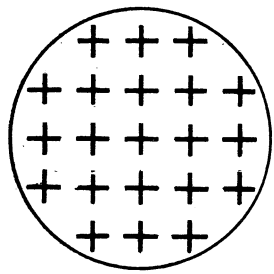


FIG. 3
Modelo atómico de Thompson

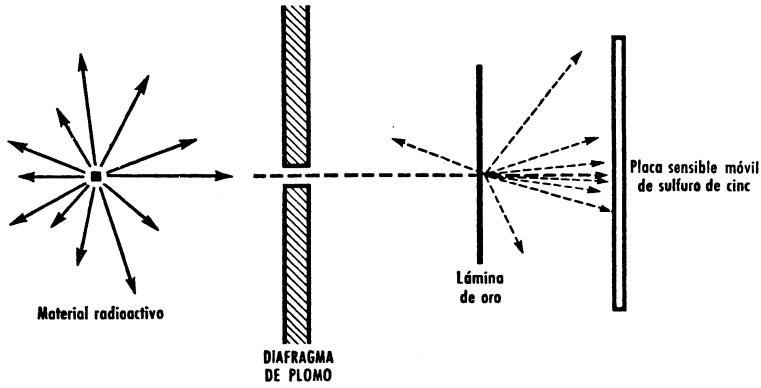


FIG. 4
Desviación de las partículas α al bombardear una lámina de oro

En 1891, lord Rutherford trató de comprobar la veracidad de la hipótesis de Thompson. Para ello ideó el bombardeo de una lámina de oro muy fina con partículas positivas emitidas en la desintegración radiactiva del polonio, o sea las partículas α, que son iones de helio (fig. 4).

Observóse entonces que algunas de las partículas positivas atravesaban la lámina metálica sin experimentar apenas desviación en su trayectoria, en tanto que otras se desviaban fuertemente.

De este hecho pudo deducirse que las partículas no desviadas, o las que experimentan desviación pequeña, apenas sufren la acción repulsiva de la carga positiva del átomo, en tanto que otras han debido sufrir la acción de una carga positiva más intensa de lo que se esperaba.

El experimento permite afirmar, por lo tanto, que la carga eléctrica positiva no se halla distribuida uniformemente en el átomo. En efecto, si fuese así todas las partículas sufrirían la misma repulsión y experimentarían análoga desviación.

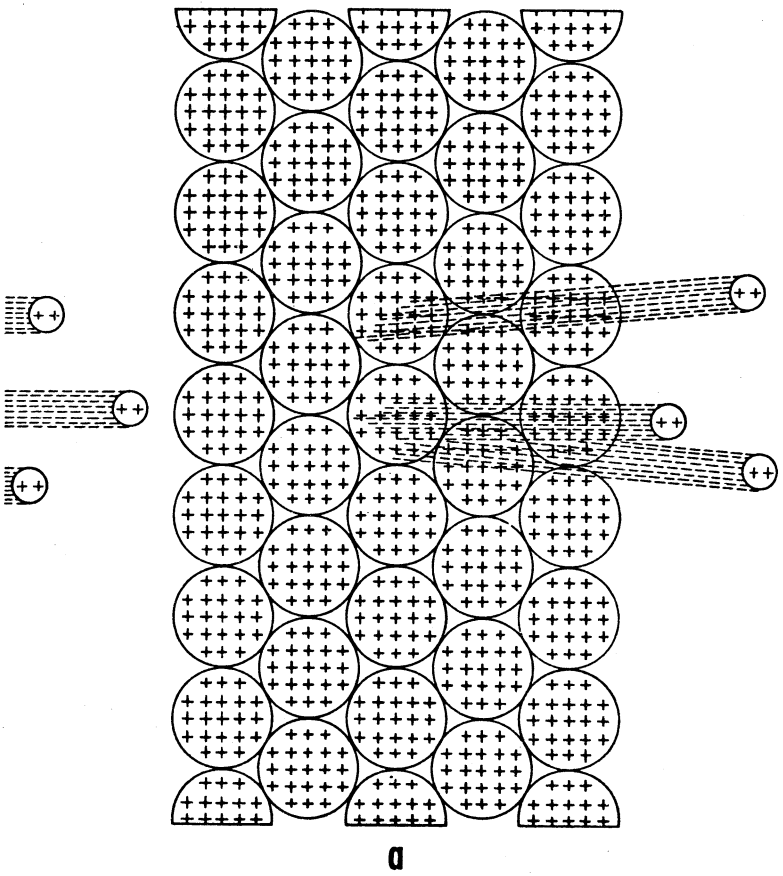
Se admite, por tanto, que toda la carga positiva del átomo se halla acumulada en una sola zona, que recibe el nombre de *núcleo átomico*. La figura 5 muestra con detalle el distinto comportamiento de las partículas α si la carga estuviese uniformemente distribuida o acumulada en una sola zona. En el núcleo atómico se hallan la carga positiva y la masa del átomo.

El tamaño del núcleo atómico es muy pequeño: su diámetro es aproximadamente igual a 10^{-13} cm; el diámetro del átomo es unas 100.000 veces mayor. El volumen del átomo es un espacio vacío, en su mayor parte, en el que los electrones describen sus órbitas.

Partículas constituyentes del núcleo atómico: número atómico y número de masa. — En el átomo de un elemento, cuando no está combi-

nado, el número de cargas negativas representadas por los electrones es igual al de cargas positivas o protones existentes en el núcleo atómico; de este modo el conjunto es neutro eléctricamente.

El número de protones existentes en el núcleo atómico se llama *número atómico;* se representa por la letra Z.



a

FIG. 5 *a*

a — Desviación de las partículas α por distribución uniforme de la carga en el átomo

El número atómico es un valor propio de cada átomo. Así, si un núcleo tiene siete protones, sólo puede ser el del átomo de nitrógeno; si sólo poseyese un protón, sería el del átomo de hidrógeno, etc. Ahora se conocen elementos hasta el de número atómico 103, que es el laurencio (Lw).

La cantidad de masa existente en el núcleo atómico no se explica solamente por la existencia de protones; puesto que la masa de éstos es aproximadamente igual a la unidad, en un elemento que posea el número atómico 8 (oxígeno) y peso atómico 16, la diferencia entre el número atómico y el peso atómico es de otras ocho unidades de masa, que deberá corresponder a otras partículas.

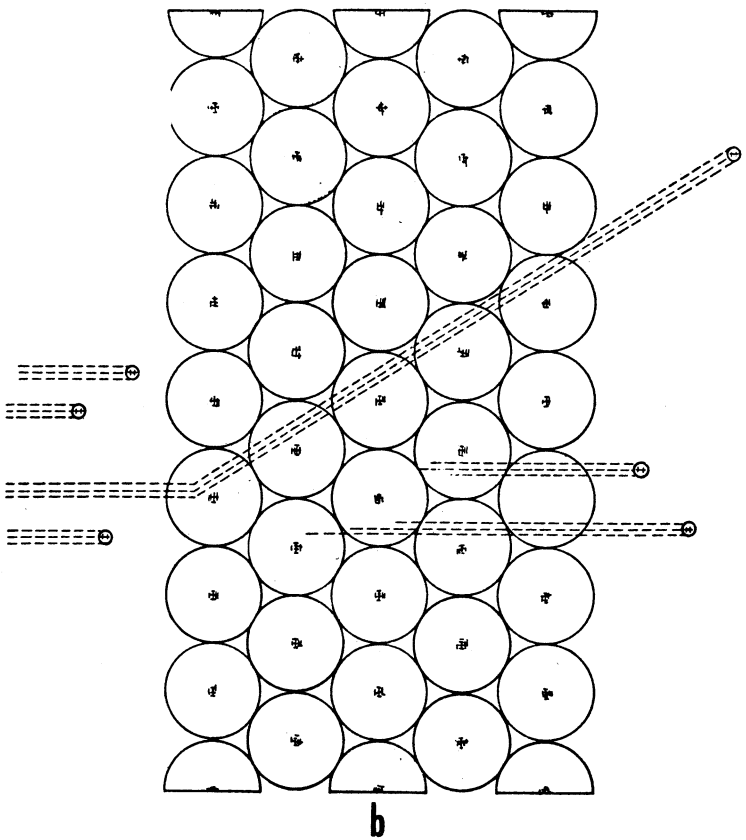


FIG. 5 *b*

b — Efecto del núcleo sobre la trayectoria de las partículas α

En 1920, Rutherford supuso que en el núcleo existen, además de los protones, pares formados por protones y electrones. A éstos les llamó *neutrones.*

La existencia del neutrón como partícula independiente fue observada por vez primera por J. Chadwick, en 1932. Se considera actualmente que

en el núcleo del átomo no existen electrones, si bien se admite, de modo aproximado, que un neutrón está formado por un protón y un electrón.

La masa de un neutrón es igual a la de un átomo de hidrógeno; no posee carga eléctrica alguna.

En cualquier átomo el número de masa se halla sumando el número de protones y de neutrones. Se representa por la letra *A:*

$$A = Z + N$$

Para representar el núcleo de cualquier átomo se escribe su símbolo; como subíndice figura el número atómico, y como superíndice, el número de masa.

Ejemplo: el núcleo del átomo de sodio se escribirá $^{23}_{11}$ Na, el de nitrógeno $^{14}_{7}$ N, el de oxígeno $^{16}_{8}$ O, etc.

En la actualidad sólo se posee una idea cualitativa incompleta de la configuración del núcleo. En efecto, no está bien determinada la naturaleza de las fuerzas que permiten que los protones permanezcan unidos entre sí, ya que por poseer cargas de signo igual deberían repelerse; tampoco se sabe mucho sobre las atracciones entre protones y neutrones.

Otras partículas subatómicas. — Se cree actualmente que las atracciones existentes entre las partículas constituyentes del núcleo atómico, protones y neutrones, se deben, al menos parcialmente, a la posibilidad de transformación de unas en otras mediante la intervención de cargas eléctricas. Intervienen en dichas transformaciones las partículas llamadas *mesones*, cuya existencia, predicha por H. Yukawa, fue confirmada en 1937 por S. H. Nedermeyer y C. Anderson.

Existen diversos tipos de mesones, según su procedencia. Su masa es variable: así, el mesón μ de Yukawa tiene una masa que es 207 veces la del electrón, y la del mesón π es de 330 veces; en general, la masa de los mesones es 1/10 de la del protón. Los mesones pueden poseer cargas eléctricas positivas o negativas, del mismo orden que las de los protones o los electrones. También existen mesones neutros.

Todos los mesones son partículas inestables que se desintegran con gran rapidez, produciendo otras partículas subatómicas, como el positrón, el neutrino y, también, electrones.

El *positrón* posee carga eléctrica positiva, unidad o elemental, igual que la del electrón; su masa es también idéntica a la de éste.

La existencia del neutrino fue predicha por Pauli en 1931, si bien no ha podido comprobarse hasta 1953. Su masa es inferior a la del electrón, un 0,05 % de ésta, y no posee carga eléctrica.

PARTÍCULAS SUBATÓMICAS

Partículas negativas	*Partículas neutras*	*Partículas positivas*
Carga e^- Protón — (Sin descubrir)	Sin carga Neutrón masa = 1 at. H	carga e^+ Protón + masa = 1 at. H
Mesón — masa = 0,1	Mesón masa = 0,1	Mesón + masa = 0,1
electrón masa = 1/1840 at H	Neutrino masa = 0.05 % electrón	Positrón masa = 1/1840 at H

Isótopos. — La hipótesis atómica de Dalton establece que los átomos del mismo elemento deben poseer las mismas masas atómicas; actualmente se ha comprobado que no ocurre así en la realidad.

Al considerar los átomos de hidrógeno, se observa que la mayor parte de ellos tienen una masa de 1,00797 (en relación con el átomo de C = 12) y están formados por un protón y un electrón. Existen otros cuyo número de masa es 2, y si bien también contienen un electrón y un protón, deben poseer además un neutrón en el núcleo; son los átomos de hidrógeno pesado o *deuterio*. Existen otros átomos de hidrógeno, A = 3, que poseen un electrón, un protón y dos neutrones en el núcleos: son los átomos de *tritio* (fig. 6).

Pueden existir átomos de un mismo elemento que, poseyendo el mismo número de electrones y protones, es decir, igual número atómico, tengan distinta masa en el núcleo, o sea distinto número de neutrones. A estos elementos se les llama *isótopos* (*iso:* igual, y *topos:* lugar). Los elementos isótopos ocupan igual lugar en la clasificación periódica de los elementos. Todos los isótopos de un elemento poseen idénticas propiedades químicas, pues tienen igual número de electrones, y diferentes propiedades físicas, pues éstas se deben a la masa del núcleo, que es distinta para los diferentes isótopos.

FIG. 6
Isótopos del hidrógeno

Los elementos químicos tienen distinto número de isótopos. Así, hemos visto que el hidrógeno posee tres isótopos, si bien no se hallan en igual proporción. Por cada 7.000 átomos de protio hay uno de deuterio; por cada 10^6 átomos del primero sólo hay un átomo de tritio. El bromo tiene dos isótopos, de números de masa 79 y 81, y su proporción es aproximadamente de 1/1.

Estructura extranuclear del átomo. Postulados de Bohr. — Los hechos citados anteriormente manifiestan que el átomo de cualquier elemento está formado por cargas positivas (protones) y cargas negativas (electrones); que las primeras se hallan reunidas formando el núcleo del átomo, en el cual también reside la masa (neutrones y protones). De todo ello se deduce que los electrones se hallan fuera del núcleo atómico; se tratará ahora de establecer la configuración de la parte del átomo exterior al núcleo.

Las ideas expuestas por el físico danés Niels Bohr acerca de la configuración atómica son el fundamento de las teorías modernas sobre la constitución del átomo, y se ajustan a tres postulados, que pueden enunciarse como sigue:

1.º *Un electrón que describa una órbita cualquiera alrededor del núcleo no pierde energía en forma de radiación.*

Este postulado establece, pues, la existencia de núcleo y órbitas electrónicas separadas de aquél; al mismo tiempo, indica que las órbitas descritas son fijas y representan *niveles de energía* del electrón con respecto al *núcleo.*

2.º *El número de órbitas electrónicas posibles es limitado; sólo pueden existir aquellas para las que la energía del electrón sea múltiplo de* h *(constante de Planck).*

La teoría cuántica de Planck establece que la energía es discontinua, no puede captarse o cederse, en determinados sistemas, en cantidades tan pequeñas como se quiera; la mínima cantidad que se intercambia sería *h,* o un múltiplo de dicho valor. También recibe *h* el nombre de *cuanto energético.*

3.º *Cuando un electrón cae de un nivel superior activado a otro inferior, de menor energía de activación, más cercano al núcleo, perderá energía que se emitirá en forma de radiación, fotones, la energía de la radiación es múltiplo de* h.

El tercer postulado es una consecuencia del segundo y justifica la existencia de los espectros ópticos de los elementos.

Bohr creyó, en un principio, que todas las órbitas descritas por los electrones eran circulares; posteriormente, A. Sommerfeld estableció (1916) la posibilidad de existencia de órbitas elípticas.

Distribución de los electrones en el átomo: capas o niveles electrónicos. — Los electrones se distribuyen en la parte externa del átomo formando niveles o capas electrónicas. Los electrones de un mismo nivel des-

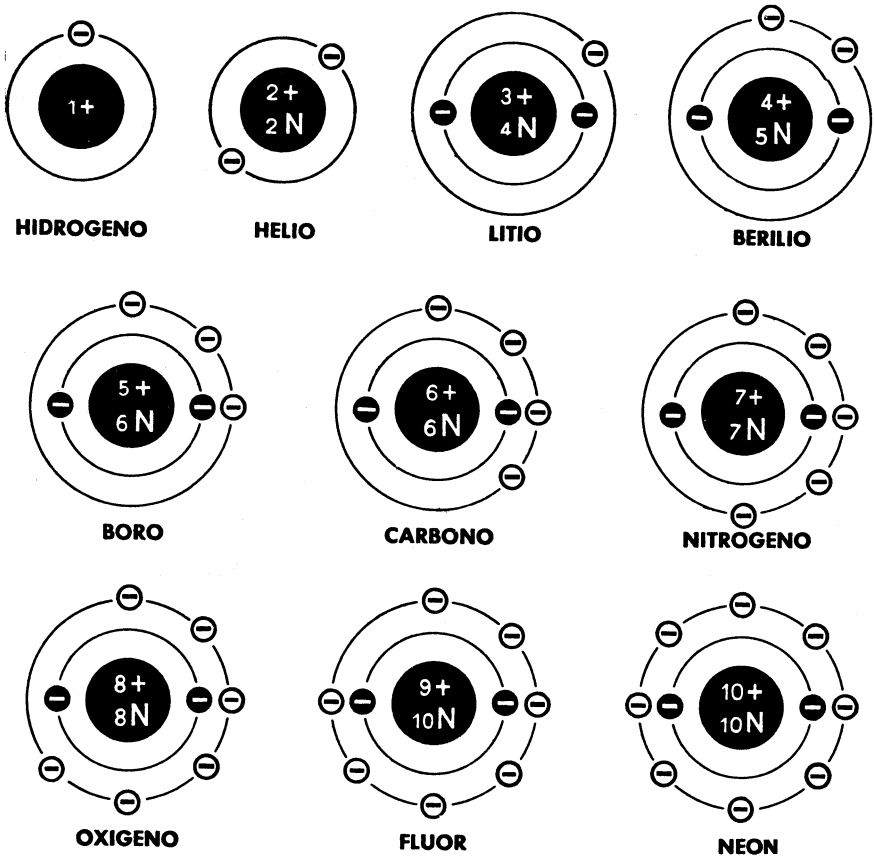


FIG. 7

Fig. 7. — Estructuras electrónicas de los elementos

Niveles electrónicos

n.° del nivel	1	2	3	4	5	6	7
Letra representativa	K	L	M	N	O	P	Q
n.° máx. electrones	2	8	18	32	Incompletos		

criben órbitas elípticas independientes y uno de ellos una órbita circular. Las diferentes órbitas poseen igual radio mayor, diferenciándose sólo en el radio menor de la elipse y en su orientación en el espacio. Los electrones describen su órbita con un movimiento rotacional: el "spin" electrónico.

Los niveles 5.º, 6.º y 7.º no llegan a llenarse nunca por completo en ningún átomo.

El número máximo de electrones en un nivel se halla por la expresión dada por Bohr:

$$\text{n.º máx. electrones} = 2\ n^2$$

siendo *n* el número del nivel.

Para mayor sencillez, se representan los átomos con el núcleo como centro de una serie de circunferencias concéntricas, que son los diferentes niveles, y los electrones por puntos situados en cada nivel. A continuación aparece la representación de los átomos de números atómicos entre 1 (el hidrógeno) y 10 (el neón) (fig. 7).

Tipos de elementos según su configuración electrónica. — Al completarse los niveles electrónicos se ha observado que si bien el número máximo de electrones de un nivel puede ser $2n^2$, cuando este nivel es el último, dicho número máximo es de ocho solamente.

Los elementos químicos que tienen ocho electrones en su último nivel son los *gases nobles,* llamados así por ser inactivos químicamente; son el He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn. El único gas noble que no posee 8 electrones en el último nivel es el helio, puesto que en el nivel K, el número máximo de electrones es solamente dos.

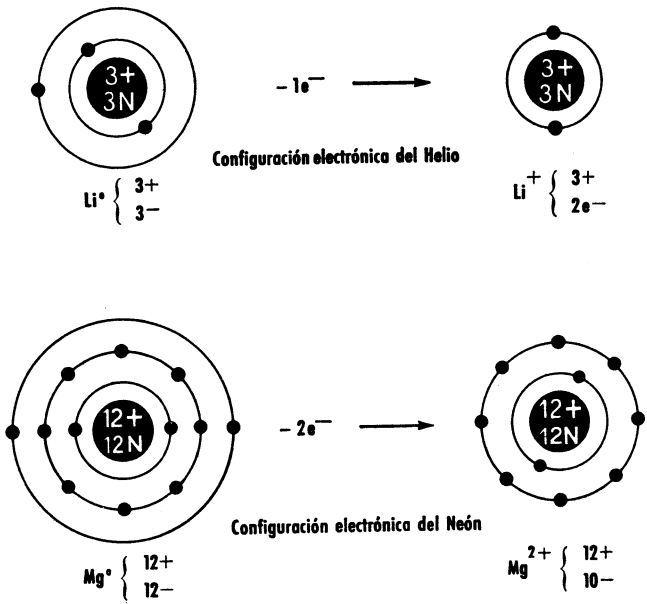


FIG. 8
Formación de los iones litio y magnesio

Los elementos que solamente tienen incompleto el último nivel y lo van llenando hasta alcanzar el número máximo de ocho se llaman *elementos regulares* (sodio, oxígeno, flúor, etc.).

Se llaman *elementos de transición* (hierro, níquel, cobalto, etc.) los que poseen dos niveles incompletos, el último y el penúltimo.

Finalmente hay dos grupos de elementos, constituido uno por el lantano y los elementos de las tierras raras, y el otro por el actinio y los de mayor número atómico que le siguen, que tienen ambos tres niveles electrónicos incompletos, introduciendo electrones en el antepenúltimo nivel.

Iones monoatómicos. — Los átomos de configuración electrónica estable son los gases nobles. Todos los átomos tienen tendencia a alcanzar la estructura electrónica de aquellos elementos, y lo podrán hacer por pérdida o ganancia de electrones.

Por ejemplo, el átomo de litio y el de magnesio pierden respectivamente uno y dos electrones, y adquieren la estructura del helio y neón, respectivamente (fig. 8).

Los átomos de flúor y de azufre adquieren uno y dos electrones, adoptando la configuración de los gases nobles neón y argón respectivamente (figura 9).

Cuando ganan o pierden electrones los átomos se transforman en *iones*.

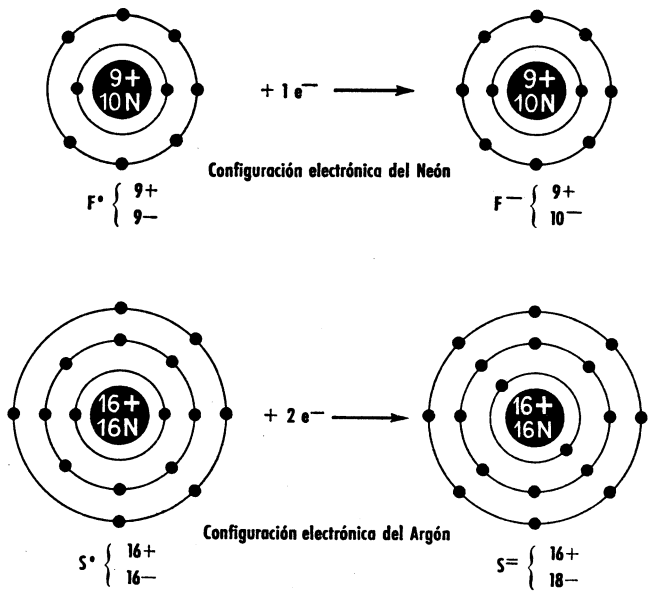


FIG. 9
Formación de los iones fluoruro y sulfuro

Ejercicios

1. ¿Qué significado puede dársele a la palabra *átomo* desde el punto de vista químico?
2. ¿Qué hechos permiten afirmar que el átomo es una *entidad compleja*?
3. ¿Cómo se producen los rayos catódicos y cuál es su naturaleza? ¿Tienen alguna relación con el átomo de un elemento?
4. ¿Qué son los rayos positivos y qué partículas los forman?
5. ¿Qué hecho experimental indica que las cargas positivas y negativas se hallan separadas en un átomo?
6. Definir los términos *neutrón, neutrino* y *positrón.*
7. El átomo de un elemento tiene número atómico 17 y peso atómico 35. ¿Por cuántas partículas subatómicas se halla formado.
8. Los átomos de un elemento tienen número atómico 8, y números de masa 16 y 17, respectivamente. ¿Qué relación guardan entre sí? ¿Reaccionarán ambos átomos de igual modo con el hidrógeno?
9. Dibujar las capas electrónicas de los elementos de números atómicos 11 y 18, e indicar a qué tipo atómico pertenecen.
10. ¿Qué es un *ion*? Cítense dos ejemplos.

2. SISTEMA PERIÓDICO DE LOS ELEMENTOS

Importancia del Sistema Periódico. — Al estudiar las propiedades físicas y químicas de los elementos y los compuestos, es preciso retener una serie de datos que deberán relacionarse entre sí para adquirir un conocimiento ordenado de los cuerpos.

Los químicos han tratado de lograr una ordenación de los elementos que permitiese sistematizar el estudio de sus propiedades y prever las relaciones existentes entre todos ellos. Los intentos de ordenación culminaron durante el siglo XIX con la enunciación, por D. Mendeléiev y L. Meyer, de la *Ley Periódica* de los elementos. Fruto de ella es la *Tabla* o *Sistema Periódico* (1869).

Ordenación de los elementos por su peso atómico: Ley Periódica y Tabla Periódica. — En la búsqueda de propiedades que permitiesen establecer alguna relación sistemática entre los diversos elementos, Mendeléiev observó que cuando aquéllos se ordenan por orden creciente de sus pesos atómicos, cada cierto número de elementos aparece otro que posee propiedades físicas y químicas muy parecidas a otro que se halla situado cierto número de lugares antes.

Así, colocando por orden creciente de sus pesos atómicos los elementos siguientes, se observará ya la relación existente entre algunos de ellos:

H Li Be B C N O F Na Mg Al Si P S Cl K Ca

En efecto, los elementos litio, sodio y potasio poseen propiedades físicas y químicas muy semejantes, pudiéndose comprobar que también exis-

ten analogías entre el berilio, magnesio y calcio, o entre los elementos flúor y cloro, etc. En definitiva, las propiedades se repiten periódicamente y esta periodicidad se pone de manifiesto al ordenar todos los elementos por sus pesos atómicos.

El descubrimiento de este hecho permitió a Mendeléiev afirmar que: *Las propiedades físicas y químicas de los elementos son función periódica de sus pesos atómicos.*

Para que las relaciones existentes entre los diversos elementos pudieran percibirse más claramente, Mendeléiev presentó los resultados de su estudio en forma de tabla. Esta tabla recibe el nombre de *Tabla Periódica* o *Sistema periódico*. Su construcción se realizó, en principio, ordenando los elementos químicos por sus pesos atómicos, tal como se ha dicho, y al llegar a uno cuyas propiedades fuesen análogas a otro anterior se le situaba debajo de su análogo. De este modo se formaron filas y columnas. Las filas son los *períodos*, es decir, el intervalo existente entre dos elementos de propiedades físicas y químicas semejantes. Las propiedades varían a lo largo de un período. Las columnas reciben el nombre de *grupos;* los elementos de un grupo poseen todos propiedades físicas y químicas muy parecidas.

Con los elementos alistados anteriormente, colocando el hidrógeno en período aparte, resultarían las siguientes filas y columnas:

H						
Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca					

La ordenación realizada por Mendeléiev, que no tenía ninguna justificación teórica, la tuvo plenamente cuando Moseley (1913) determinó el número atómico de los elementos. Los elementos ordenados en un principio por sus pesos atómicos resultaron hallarse asimismo ordenados por sus números atómicos. Con ello se aseguraba, además de la exactitud de la ordenación periódica, el que entre dos elementos de números atómicos consecutivos no pudiese existir cualquier otro elemento que hasta el momento fuese desconocido. Ordenados los elementos por sus números atómicos, puede relacionarse el sistema periódico con la estructura electrónica de los átomos.

Descripción del Sistema Periódico. — El Sistema Periódico que aparece en la figura 10 es el llamado *Sistema Periódico largo,* que es el de uso corriente.

Los 103 elementos conocidos se hallan distribuidos en siete filas o períodos, ocho grupos *a* y ocho grupos *b*.

Los períodos 1.º, 2.º y 3.º, formados por dos, ocho y ocho elementos, respectivamente, son los *períodos cortos;* de los restantes, los períodos 4.º,

5.º y 6.º son los *períodos largos,* hallándose incompleto el séptimo período. Los elementos cuyos números atómicos se hallan comprendidos entre el La (Z = 57) y el Lu (Z = 71), llamados *lantánidos,* así como los de número atómico superior al Ac (Z = 89), los llamados *actínidos,* se hallan colocados en dos filas separadas del cuerpo de la Tabla con objeto de no extender demasiado la figura, pero su situación en ella se halla perfectamente definida por sus números atómicos.

Los ocho grupos *a* se hallan situados en la parte izquierda de la Tabla; los ocho grupos *b,* del centro hacia la derecha. Los elementos del grupo *Ia* son los *metales alcalinos;* a los situados en el grupo *8 b* se les llama *gases nobles.*

Todos los períodos comienzan con un metal alcalino y finalizan con un gas noble, excepto el período séptimo, que, como se dijo, está todavía incompleto.

Los elementos situados en los períodos segundo y tercero se llaman *representativos,* y manifiestan, en mayor o menor grado, las características físicas y químicas de los elementos del grupo, tanto de los *a* como de los *b.*

Los elementos de los diversos grupos reciben nombres comunes. Así, los elementos del grupo *1 a* ya se ha dicho que son los metales alcalinos; los del *1 b,* los metales nobles. Pues bien, los del *2 a* se llaman *alcalinotérreos,* y *térreos* los del grupo *3 a.* Los elementos del grupo *IV* son los *carbonoideos, nitrogenoideos* los del grupo *V b, anfígenos* o *calcógenos* los del grupo *VI b* y halógenos los elementos del grupo *VII b.*

Ordenación y estructura electrónica. — Al hallarse los elementos ordenados por sus números atómicos se deduce que dos elementos cuyos números sean consecutivos se diferenciarán solamente en la posesión de un protón en el núcleo y un electrón en la envolvente.

En la Tabla periódica expuesta (fig. 10) se puede observar el orden en que se completan los niveles.

El primer período se halla constituido por dos elementos, el H (Z = 1); que posee un electrón que se introduce en el nivel *K,* y el helio (Z = 2), en el cual se completa dicho nivel hasta el número máximo de dos electrones. Al iniciarse el segundo período, los nuevos electrones deberán introducirse en el nivel *L;* así se observa que los elementos comprendidos entre el Li (Z = 3) y el Ne (Z = 10), completan el nivel mencionado hasta que alcanza su número máximo de ocho electrones.

En el transcurso del tercer período se completa el nivel *M,* hasta alcanzar el número de ocho electrones en el Ar (Z = 18).

En los períodos segundo y tercero se observa que los elementos finales de período (Ne y Ar) tienen ocho electrones en el último nivel, regularidad que también se observa en el Kr, Xe y Rn. Esta configuración electrónica recibe el nombre de "octeto"; los elementos que la poseen son los gases nobles. El helio, que solamente posee dos electrones en el último nivel, es también un gas noble. Ningún elemento puede llegar a tener más de ocho electrones en el nivel más externo.

Al iniciarse el cuarto período, los dos primeros electrones van al nivel *N* Ca (Z = 20); a partir de este elemento se introducen en el nivel *M*, hasta que éste ha alcanzado el número de 18, lo que ocurre en el cinc (Z = 30). A los elementos situados entre el Sc (Z = 21) y el Cu (Z = 29), por tener dos capas electrónicas incompletas se les llama elementos de transición. A partir del cinc, el número de electrones va aumentando nuevamente en el nivel *N*, hasta alcanzar la estructura de "octeto" en el kriptón.

En el quinto período, los dos primeros electrones se introducen en el nivel *O* y desde el *Y* (Z = 39) hasta el *Cd* (Z = 48), los nuevos electrones, completan el nivel N, hasta alcanzar el número de 18, dando lugar a la aparición del segundo período de elementos de transición; a continuación del *Cd* se completa el nivel *O*, hasta alcanzar la estructura del gas noble correspondiente.

El período sexto se inicia de igual modo que los períodos cuarto y quinto, es decir, se introducen dos electrones en el nivel P (Ba = 56), en el elemento siguiente La (Z = 57) el nuevo electrón se introduce en el nivel O, que aparece con nueve electrones; los elementos siguientes a partir del La introducen electrones para completar el nivel N, hasta que alcanza el número de 32 en el elemento lutecio (Z = 71). A estos catorce elementos se les llama *lantánidos*.

Después del lutecio los elementos que se van formando completan el nivel O, hasta que alcanza 18 electrones; son los elementos situados entre el Hf (Z = 72) y el Hg (Z = 80), los cuales constituyen un nuevo período de elementos de transición. A continuación del Hg los siguientes elementos van completando el último nivel hasta llegar al gas noble radón.

Los elementos situados en el período séptimo comienzan con el francio, rigiéndose la formación de los nuevos elementos por idénticas normas que en el período sexto. Los elementos situados a continuación del actinio completan el nivel O, constituyendo el período de los actínidos, que se halla incompleto. El último elemento que se conoce por el momento es el laurencio (Z = 103).

Periodicidad de las propiedades físicas y químicas. Volumen atómico. — Entre las propiedades físicas que manifiestan una periodicidad más acusada se halla el *volumen atómico*.

Aparece evidente que los distintos átomos poseerán volúmenes atómicos distintos por tener diferente número de niveles electrónicos; en la cuantía de esta magnitud también influirá la mayor o menor atracción ejercida por el núcleo sobre los niveles electrónicos.

En un grupo del Sistema Periódico el volumen crece al aumentar el peso atómico de los elementos; así, por ejemplo, en los metales alcalinos el litio posee menor volumen que el francio, y en los halógenos el volumen del flúor es menor que el del yodo y del astato.

En los períodos el volumen decrece desde los elementos situados a la

izquierda del período hasta los elementos de los grupos centrales, volviendo a aumentar hasta el grupo de los halógenos y de los gases nobles.

En el gráfico se ha expresado el volumen atómico de los elementos en ordenadas, y el número atómico en abscisas (fig. 11).

En general, en todos aquellos elementos que poseen volúmenes atómicos elevados, los electrones del último nivel se hallarán escasamente atraídos y podrán cederse con gran facilidad. Por el contrario, aquellos elementos que poseen volúmenes atómicos pequeños tenderán a captar electrones o ceder con dificultad los que poseen.

Potencial de ionización. — Lo anteriormente expuesto halla su confirmación en el valor llamado *potencial de ionización*, definido como la *energía necesaria para arrancar un electrón de un átomo.*

Al expresar dicha energía en electrón-voltios, se observa que el potencial de ionización crece a lo largo de los períodos y disminuye en un grupo al aumentar el peso atómico de los elementos. Así lo muestran los valores que aparecen en las tablas I y II.

TABLA I

Potenciales de Ionización de los elementos del Período 3.°

ELEMENTO	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Potencial en electrón-voltios ...	5.13	7.64	5.98	8.14	11	10,35	13	15,75

TABLA II

Potenciales de ionización de los elementos del Grupo 2.°

ELEMENTO	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Potencial en electrón-voltios	9,32	7,64	6,11	5,96	5,21	5,27

En la tabla I se observa que es precisa más energía para arrancar un electrón a los átomos de cloro y de argón que al de sodio; deduciéndose de los valores de la tabla II que el átomo de berilio perderá sus electrones con mayor dificultad que los átomos de bario o de radio. Puede relacionarse la disminución del potencial de ionización con el aumento de volumen atómico en los grupos; cuanto mayor sea aquél, con más facilidad se realizará la pérdida de los electrones.

Se comprenderá con mayor claridad el significado del potencial de ionización si se recuerda que los átomos de un elemento no combinado son neutros eléctricamente (poseen igual número de protones en su núcleo que

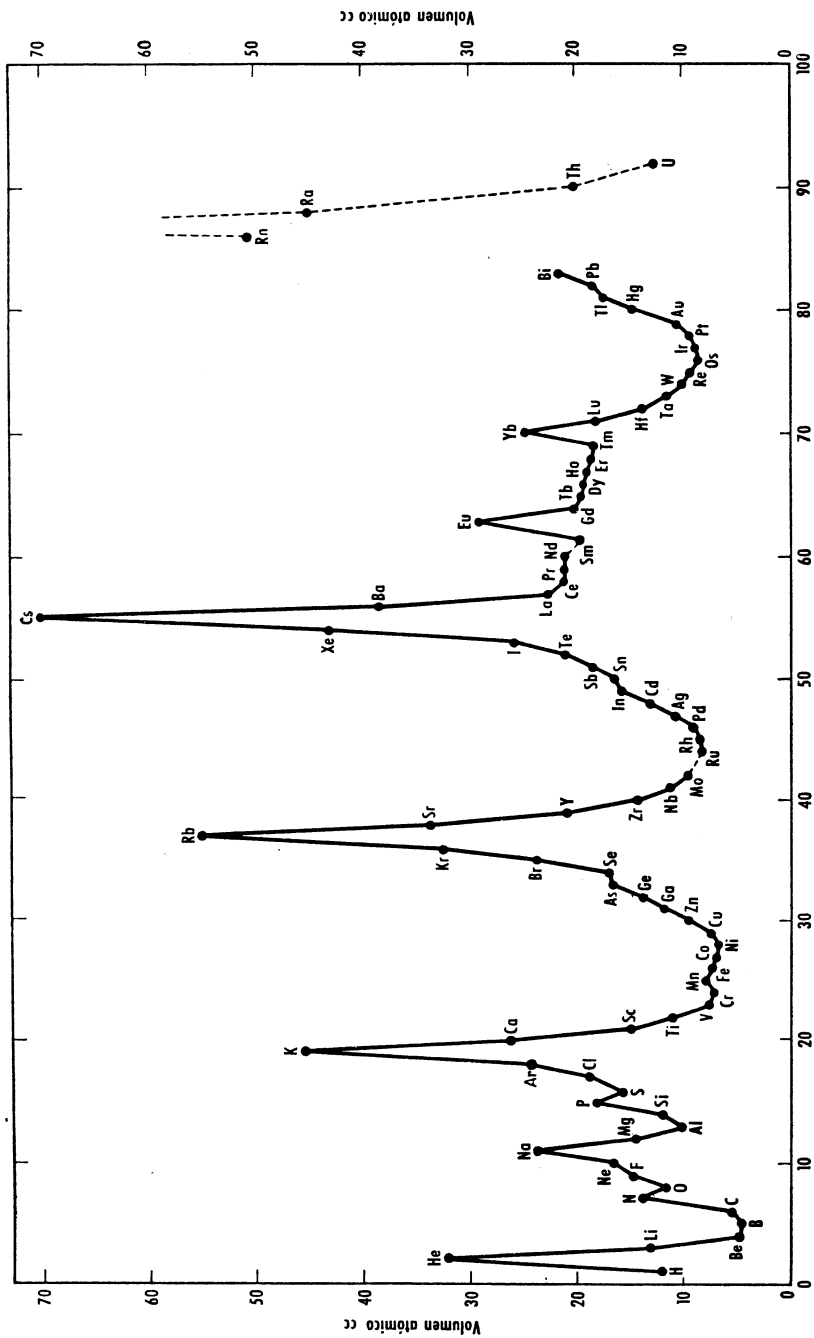


FIG. 11
Volúmenes atómicos de los elementos

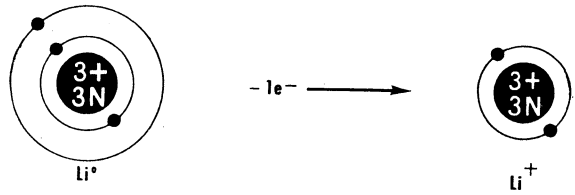


FIG. 12
Formación del ión litio

electrones en la envolvente). Si se arranca un electrón es preciso consumir cierta cantidad de energía, que es la que constituye el potencial de ionización, quedando un átomo con carga eléctrica, es decir, un *ion*. La carga de éste será igual a la suma algebraica de las cargas positivas del núcleo y las negativas de los electrones de la envolvente.

Por ejemplo (fig. 12), el litio (Z = 3).

Electroafinidad. — Cuando un átomo gana un electrón se forma un ion negativo. Los valores de electroafinidad disminuyen en los grupos al aumentar el peso atómico y el volumen atómico (menor tendencia a captar electrones) y aumentan en los períodos de izquierda a derecha. Ejemplo (figura 13), el flúor (Z = 9).

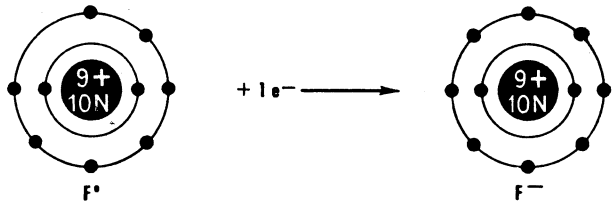


FIG. 13
Formación del ión fluoruro

TABLA III

Electroafinidad de los halógenos

ELEMENTO	F	Cl	Br	I
Electroafinidad en electrón-voltios	4.27	4.01	3.78	3.43

Valencia. — Entre las propiedades químicas periódicas la más importante es la *valencia*. El número de los grupos en la Tabla Periódica indica la valencia principal positiva de todos los elementos del grupo. En un período aumenta la valencia principal positiva hasta el grupo *VII b*, en el que vale + 7. En el grupo VIII b, gases nobles, la valencia es cero; es decir, que estos elementos no se combinan.

La variación de la valencia puede observarse en las fórmulas de los óxidos y floruros formados por los elementos del tercer período:

Tabla IV

Óxidos y Floruros máximos de los elementos del Período III

I	II	III	IV	V	VI	VII
FNa Na_2O	F_2Mg MgO	F_3Al Al_2O_3	F_4Si SiO_2	F_5P P_2O_5	F_6S SO_3	F_7Cl* Cl_2O_7

La valencia de los elementos frente al hidrógeno crece en los períodos hasta el grupo IV y decrece hasta el VII. Véanse a continuación las fórmulas de los hidruros correspondientes:

Tabla V

I	II	III	IV	V	VI	VII
NaH	MgH_2	AlH_3	SiH_4	PH_3	SH_2	ClH

Variación del carácter metálico y no metálico. — Los metales se caracterizan químicamente por su tendencia a perder electrones con facilidad; es decir, que actúan como elementos electropositivos.

En los elementos agrupados en el Sistema Periódico el carácter metálico aumenta en los grupos al aumentar el peso atómico; pero disminuye en los períodos, de izquierda a derecha.

El carácter no metálico de los elementos está ligado con su tendencia a captar electrones; es decir, que los no metales son elementos electronegativos. La variación de dicho carácter seguirá un orden inverso al del carácter metálico.

En el gráfico se aprecia la variación de ambos caracteres en los grupos y períodos (fig. 14).

Los metales se hallan situados en la parte izquierda de la Tabla Periódica; los no metales, en la parte superior derecha. La línea negra de trazo grueso señala, en la tabla, la separación de ambos tipos de elementos.

Relacionado estrechamente con el carácter metálico se halla el carácter básico de los óxidos. Puede decirse que a mayor carácter metálico tanto más básico será el óxido metálico y las bases correspondientes. Así, por ejemplo, el $NaOH$ es una base más fuerte que el $Mg(OH)_2$ y éste, más fuerte que el $Al(OH)_3$. Si consideramos los hidróxidos formados por los elementos del grupo *Ia*, el más fuerte será el de francio.

Análogas consideraciones cabe extender a la relación entre el carácter

(*) teórico.

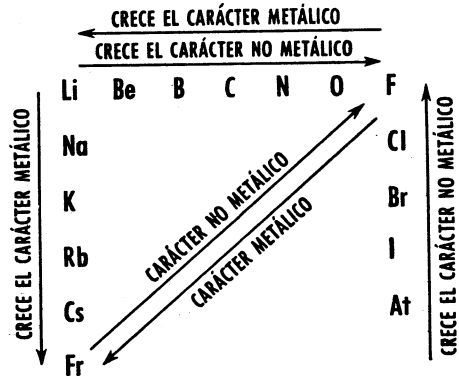


FIG. 14
Variación del carácter químico de los elementos

no metálico de los elementos y el carácter ácido de los anhídridos y ácidos oxácidos. A mayor carácter no metálico tanto más intenso es el carácter ácido de los anhídridos y oxácidos. Así, si se consideran los ácidos PO_4H_3, SO_4H_2 y ClO_4H, el más fuerte es el ácido perclórico, por ser el cloro el elemento más no metálico y de mayor valencia.

Ejercicios

1. ¿Qué relación existe entre las propiedades de los elementos y sus pesos atómicos?
2. ¿Qué son grupos y períodos en el Sistema Periódico?
3. ¿Qué ventajas representa el ordenar los elementos por sus números atómicos en lugar de sus pesos atómicos?
4. ¿Qué son períodos cortos y largos en el Sistema Periódico?
5. ¿Qué explicación tiene la existencia de períodos largos y cortos en el Sistema Periódico desde el punto de vista electrónico?
6. ¿Qué es un elemento regular desde el punto de vista electrónico?
7. Escribir la estructura electrónica de dos gases nobles.
8. ¿Qué diferencias existen entre un elemento de transición y una tierra rara desde el punto de vista electrónico?
9. Relaciónese el volumen atómico y el carácter electropositivo o electronegativo de un elemento.
10. ¿Por qué el calcio es más electropositivo que el manganeso, y el flúor más electronegativo que el yodo?
11. Escríbase la fórmula de los cloruros y óxidos máximos de los elementos del período cuarto del Sistema Periódico.
12. Ordenar por su carácter básico los óxidos alumínico, bárico, de cesio y estannoso.
13. Ordenar por su carácter ácido los ácidos perclórico, sulfuroso, nítrico, silícico, bórico y carbónico.
14. Ordenar por su carácter metálico los elementos cobre, aluminio, hierro, sodio, bario, manganeso, oro y vanadio.

3. TRANSMUTACIONES ATÓMICAS

Transmutaciones atómicas naturales. Radiactividad. — Al estudiar la estructura del átomo se ha visto su complejidad, comprobada mediante las descargas eléctricas en los gases enrarecidos. Paralelamente a estas experiencias se desarrollaron las investigaciones de H. Becquerel, quien en 1896 descubrió el fenómeno de la *radiactividad,* cuyo desarrollo contribuyó a aclarar la estructura del átomo.

Estudiando los fenómenos de fluorescencia, H. Becquerel descubrió que las sales de uranio eran capaces de impresionar placas fotográficas aunque se hallasen envueltas en un papel negro y en la obscuridad. Esta propiedad, característica de todas las sales de uranio, no la poseían otras sustancias fluorescentes.

El fenómeno de la radiactividad consiste en la emisión espontánea de radiaciones por un determinado cuerpo.

Caracteres generales de un elemento radiactivo. — Los elementos radiactivos emiten radiaciones que poseen, en general, las siguientes propiedades:

1.ª Impresionan las placas fotográficas, transformando la sal de plata de las mismas en plata metálica. El fenómeno es una transformación química.

2.ª Producen la descarga de los electroscopios, debido a que las radiaciones ionizan el aire.

3.ª Cuando la radiación incide sobre una placa de blenda de cinc (SZn), produce relampagueos intermitentes llamados "scintilaciones". El aparato llamado espintariscopio permite apreciarlas (fig. 15).

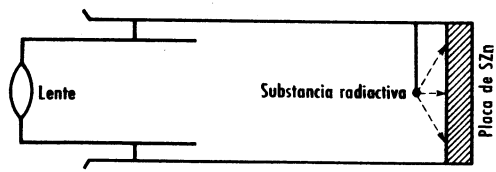


FIG. 15
Espintariscopio

Los primeros estudios de Becquerel se realizaron utilizando el mineral de uranio llamado pechblenda. Marie Curie logró aislar en dicho mineral dos nuevos elementos radiactivos: el polonio y el radio.

Radiaciones de los elementos radiactivos. Emisión radiactiva. — Para aclarar la naturaleza y propiedades de las radiaciones emitidas se recurre

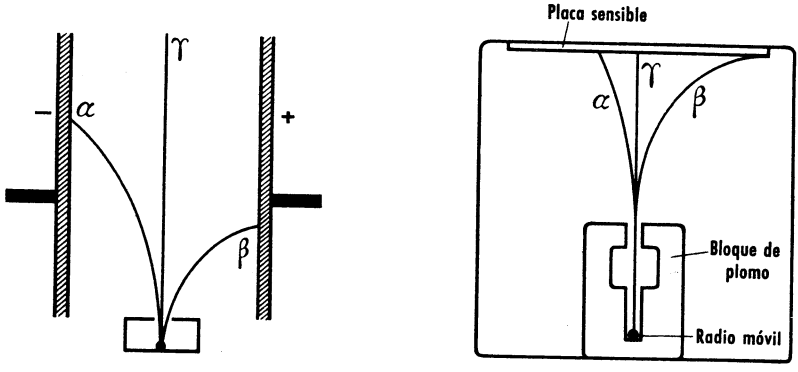


FIG. 16

a — Desviación de las radiaciones por acción del campo eléctrico

b — Desviación de las radiaciones por acción del campo magnético

a someter las mismas a la acción de un campo eléctrico o magnético intenso.

En una cavidad practicada en un bloque de plomo se introduce una pequeña cantidad de sales de radio. La radiación saliente se somete a la acción del campo magnético. Se subdivide en tres fracciones (fig. 16):

1.ª Los llamados rayos α, constituidos por partículas con carga positiva, se desvían hacia el polo negativo del campo eléctrico. Son iones de helio, es decir, átomos de dicho elemento que han perdido los dos electrones de su nivel K. Su velocidad es de 20.000 Km/seg, y poseen la propiedad de ionizar por choque las partículas del aire o de otros gases. La radiación α tiene escaso poder de penetración, siendo incluso detenida por láminas de papel, o de aluminio de 1 mm de espesor.

2.ª La radiación β, que se desvía hacia el polo positivo del campo eléctrico, se halla formada por partículas negativas de masa y carga igual a la de los electrones. Los que constituyen las partículas citadas son emitidos por el núcleo del elemento radiactivo a velocidades análogas a la de la luz. Por poseer menor masa que las partículas α su energía es menor; poseen, sin embargo, un poder de penetración mayor que aquéllas: solamente son detenidas por láminas de aluminio de espesor superior a los 5 mm. La radiación β tiene escaso poder de ionización.

3.ª Además de las dos anteriores, se produce otra radiación que no experimenta desviación alguna en el campo eléctrico o magnético: son los llamados rayos γ. A diferencia de las radiaciones α y β, que son corpusculares, los rayos γ son inmateriales y neutros eléctricamente.

Son radiaciones que se propagan con movimiento ondulatorio, de naturaleza electromagnética, análogo al de la luz y los rayos X. De ambos se diferencia en que posee mucha menor longitud de onda. Pueden atravesar espesores metálicos y se utilizan para estudiar la estructura de piezas metálicas.

Emanación radiactiva. — Cuando se realiza la desintegración de las sales de radio a la temperatura del aire líquido (alrededor de — 200° C), se observa que se produce la condensación de un gas cuya presencia no era perceptible a temperaturas más elevadas. El producto obtenido posee las propiedades de un gas noble. Recibió el nombre de *nitón;* en la actualidad se le llama *radón.* Se trata de un gas monoatómico y muy soluble en agua; además, es radiactivo, transformándose en una sustancia sólida que es también radiactiva. Esta sustancia experimenta, a su vez, desintegración.

Desintegración atómica. — Para comprender claramente la naturaleza de los fenómenos radiactivos hay que tener en cuenta las condiciones en que se realiza la transformación.

Al desintegrarse, los materiales radiactivos lo hacen a una velocidad que es independiente de la temperatura a que se hallan; es decir, que lo hacen a la misma velocidad a la temperatura del aire líquido que a la temperatura ambiente o superior. Esto no ocurre en las transformaciones químicas; en efecto, en ellas la velocidad se halla influida por la temperatura.

En los fenómenos radiactivos se originan elementos químicos nuevos; ya se ha visto anteriormente la producción de radón o de iones de helio. Ni en los fenómenos físicos o químicos se producen elementos químicos nuevos.

Siempre que se desintegra una sustancia radiactiva se produce una gran cantidad de energía calorífica. La producción de la misma no puede explicarse solamente por la desprendida al chocar las partículas materiales emitidas (α y β) con las del aire circundante, sino que procede de la liberada al desintegrarse el núcleo del elemento radiactivo.

Todos estos hechos condujeron a lord Rutherford y F. Soddy a emitir la teoría de que los fenómenos radiactivos se producen por la destintegración del núcleo de los elementos. Los fenómenos radiactivos son distintos de las transformaciones físicas o químicas: son *un nuevo tipo de fenómenos.*

Leyes del desplazamiento radiactivo. — La desintegración de los elementos radiactivos se rige por las leyes enunciadas por Soddy y Fajans.

LEY DE SODDY: *Si el núcleo del átomo de un elemento radiactivo emite una partícula α, se origina otro nuevo elemento cuya masa atómica ha disminuido en cuatro unidades y su número atómico en dos unidades.*

La partícula α emitida es un ion de helio, cuyo núcleo está constituido por dos neutrones y dos protones. El nuevo elemento formado se hallará dos lugares hacia la izquierda en el Sistema Periódico; por haber perdido dos protones de su núcleo ha experimentado un desplazamiento hacia la izquierda en su situación en la Tabla.

LEY DE FAJANS: *Si el núcleo del átomo de un elemento radiactivo emite una partícula β, el nuevo elemento originado no experimenta variación en su masa atómica, pero su número atómico aumenta en una unidad.*

El elemento formado se hallará situado un lugar hacia la derecha en el Sistema Periódico. Como la emisión de la partícula β se produce por des-

integración nuclear, puede aceptarse que procede de la destrucción de un neutrón apareciendo un protón más en el núcleo y por ello aumenta el número atómico en una unidad.

Debe tenerse en cuenta que al desintegrarse los átomos de los elementos radiactivos, sólo emiten cada vez una de las partículas indicadas.

Isótopos e isóbaros. — Si un elemento radiactivo emite una partícula α y sucesivamente dos partículas β, se originan elementos isótopos e isóbaros, tal como se ve en la tabla:

TABLA VI

Elemento	N.º atómico	Peso atómico
U I	92	238
$\downarrow -\alpha$		
$U X_1$	90	234
$\downarrow -\beta$		
$U X_2$	91	234
$\downarrow -\beta$		
U II	92	234

Los elementos U I y U II son *isótopos*. Son elementos que tienen igual número atómico y diferente masa atómica. Ocupan igual situación en el Sistema Periódico.

Los elementos $U X_1$, $U X_2$ y U II poseen iguales masas atómicas y difieren en sus números atómicos. Son elementos *isóbaros* (*baros* = peso). Los elementos isóbaros son absolutamente distintos en propiedades físicas y químicas.

Series radiactivas. — Al desintegrarse un elemento radiactivo se van formando otros nuevos, ligados entre sí por razón de origen, formando una serie radiactiva; se define ésta como el conjunto formado por un elemento radiactivo y todos los productos originados en su desintegración hasta llegar a un elemento estable, desde el punto de vista radiactivo.

Existen tres series radiactivas naturales: la serie del *uranio*, cuya emanación radiactiva es el ionio; a ésta pertenece el radio y el radón. El *torio* da lugar a la formación de otra serie radiactiva; la emanación del torio es el torón. La tercera de las series radiactivas es la constituida por el *actinio* y sus productos de desintegración, cuya emanación es el actinón.

Con el descubrimiento de los elementos neptunio, plutonio y americio se ha establecido una nueva serie radiactiva.

Todas las series radiactivas finalizan en un elemento estable, el plomo. La figura 17 muestra la serie radiactiva del torio.

Isótopos	Símbolo	Z	A	Desintegración	Vida media	Energía Mev
				Serie del Torio, 4n		
Torio	Th	90	232	α	$1{,}39 \times 10^{10}$ años	4,20
Mesotorio 1 .	$MsTh_1$	88	228	β^-	6,7 años	0,053
Mesotorio 2 .	$MsTh_2$	89	228	β^-, γ	6,13 horas	1,55 (β^-)
Radiotorio .	RdTh	90	228	α, γ	1,90 años	5,42 (α)
Torio X . . .	ThX	88	224	α	3,64 días	5,68
Torón. . . .	Tn	86	220	α	54,5 seg.	6,28
Torio A . . .	ThA	84	216	α (~100%) β^- (0,013%)	0,158 seg	6,77 (α) . . . . .
Astato-216 .	At	85	216	α	3×10^{-4} seg.	7,64
Torio B . . .	ThB	82	212	β^-, γ	10,6 horas	0,36 (β^-)
Torio C . . .	ThC	83	212	β (66,3%), γ α (33,7%)	60,5 minutos	2,20 (β^-) 6,04 (α)
Torio C′ . .	ThC′	84	212	α	3×10^{-7} seg.	8,78
Torio C″ . .	ThC″	81	208	β^-, γ	3,1 minutos	1,72 (β^-)
Torio D . . .	ThD	82	208	ninguna	estable	. . . . .

FIG. 17
Serie de desintegración del torio

Constantes radiactivas. — Para caracterizar una sustancia radiactiva se han determinado algunos valores o constantes que definen las características principales de aquéllas.

La intensidad de la radiación emitida por un elemento radiactivo dependerá de la mayor o menor cantidad de átomos del elemento radiactivo presentes.

Se puede llegar a esta conclusión midiendo la capacidad de ionización del aire, provocada por una sustancia radiactiva, mediante un electroscopio; se observa que va disminuyendo a lo largo del tiempo. La actividad residual dependerá del número de átomos existentes no desintegrados.

La velocidad de desintegración de una sustancia radiactiva viene expresada por la ley de Rutherford: *El número de átomos de un elemento radiactivo transformados en un tiempo determinado es proporcional al número de átomos (N) del elemento que están presentes en la sustancia.* La expresión matemática de la ley es una función exponencial.

$$N = N_0 \, e^{-\lambda t}$$

en la que N = número de átomos que permanecen inalterados.

N_0 = número de átomos existentes al comenzar la desintegración.
e = base de los logaritmos neperianos.
t = tiempo.
λ = la constante radiactiva definida como "la probabilidad de desintegración de un átomo en la unidad de tiempo".

Vida media de un elemento radiactivo. — En la emisión radiactiva se considera que la desintegración de un átomo es producto del azar. En tanto que unos átomos se transforman los otros permanecen inalterados. Por ello la vida de cualquier átomo radiactivo puede tomar todos los valores posibles entre $t = 0$ y $t = \infty$; es decir, puede desintegrarse inmediatamente que se ha formado o prolongar su vida de modo indefinido; de aquí que la disminución de actividad sea gradual en la emisión radiactiva.

No cabe definir la vida media de un átomo de un elemento radiactivo, puesto que puede tomar todos los valores posibles; pero sí es posible definir la vida media de un conjunto de átomos: se define como tal "el tiempo que por término medio dura un átomo de un elemento radiactivo".

El valor numérico de la vida media es igual a la inversa de la constante radiactiva; se designa por $\theta = \frac{1}{\lambda}$

Tiempo de semidesintegración. — Es el tiempo que debe transcurrir para que un cierto número de átomos radiactivos se reduzca a la mitad. Dicho valor varía de unos elementos a otros; así, el período de semidesintegración del uranio I es de 4.67×10^9años; el del Ra, 1.590 años, y el del Pu, 24.000 años.

Equilibrio radiactivo. Edad de la Tierra. — Cuando un elemento radiactivo se desintegra origina otros. Así, el Ra, cuyo período de semidesintegración es de 1.590 años, se transforma en Rn; la cantidad de este elemento iría aumentando en el mineral y la de Ra disminuiría. A medida que aumentase la cantidad de radón en el mineral, aumentaría también la probabilidad de que los átomos de este elemento se desintegraran; y esto es lo que ocurre efectivamente. Se alcanza un estado tal en el que tantos átomos de Rn se forman a partir del Ra, como se desintegran; la cantidad de Rn permanece entonces constante. A este estado se le llama *equilibrio radiactivo*. A partir de este momento ya no se modifican las cantidades de Ra y Rn en la unidad de tiempo.

La edad de la Tierra se puede determinar por la relación entre las cantidades del isótopo del Pb ($A = 206$) y de uranio en un mineral de este último elemento. Puesto que se saben las velocidades de desintegración del uranio y de los restantes productos de desintegración hasta llegar al Pb, por este medio se ha logrado averiguar que nuestro planeta cuenta alrededor de 2.000 millones de años de existencia.

Aplicaciones de la radiactividad. — Además de las perspectivas que han abierto a la constitución de la materia, el radio y otros elementos radiactivos encuentran aplicación en el tratamiento médico de los tumores malignos. Las radiaciones emitidas por el radio atacan preferentemente las células cancerosas, dejando inalteradas las células sanas. La rama de la terapéutica que utiliza el radio se llama radioterapia. La manipulación del

radio es peligrosa; deben, pues, adoptarse precauciones especiales, tales como pantallas de plomo, etc.

Muchas aguas termales que contienen pequeñas cantidades de sustancias radiactivas son recomendables por su acción terapéutica.

La determinación de las cantidades de elementos radiactivos existentes en un mineral cualquiera permite establecer la edad de su formación geológica.

La radiación γ emitida por el radio se emplea con iguales fines que los rayos X; con estos últimos, por su poder de penetración, se obtienen radiografías del cuerpo humano. Con la radiación γ se pueden obtener radiografías de piezas metálicas que permiten el estudio de su estructura interna.

Ejercicios

1. ¿Cómo podría identificarse una sustancia radiactiva?
2. ¿Qué radiaciones emite el radio?
3. ¿En qué se parecen las radiaciones β y los electrones y en qué se diferencian?
4. Razonar la naturaleza de una transformación radiactiva indicando en qué se diferencia de los fenómenos físicos y químicos.
5. ¿En qué elemento se transformaría el X_{90}^{232} si emitiese una partícula α y sucesivamente dos partículas β?
6. ¿Qué clases de elementos se han originado en la transformación anterior?
7. Los elementos ${}^{17}_{8}X$ y ${}^{16}_{8}X$ se combinan con el hidrógeno y el sodio; ¿se formarán compuestos iguales o diferentes?
8. ¿De qué depende la velocidad de desintegración de un elemento radiactivo?
9. ¿Qué valores puede tomar la vida de un átomo de un elemento radiactivo?
10. ¿Qué se entiende por vida media de un elemento radiactivo?

4. TRANSMUTACIONES ATÓMICAS ARTIFICIALES

Bombardeo del núcleo atómico. — Los fenómenos de radiactividad natural (estudiados en la lección 3.ª), en los que los núcleos de los átomos se desintegraban espontáneamente, hicieron pensar en que los núcleos de los átomos de elementos aparentemente estables podrían experimentar algún tipo de transformación al ser sometidos a la acción de partículas subatómicas que actuasen a modo de proyectiles, cuyo destino fuesen los núcleos de los elementos.

Reciben el nombre de *transmutaciones nucleares* las transformaciones que se producen al bombardear núcleos de elementos con partículas subatómicas; por ejemplo:

$$\begin{array}{ccccc} {}^{4}_{2}He, & {}^{1}_{1}H, & {}^{2}_{1}D, & {}^{1}_{0}n, & {}^{0}_{1}e \end{array}$$

La primera transmutación nuclear fue lograda por lord Rutherford en 1919 al bombardear átomos de nitrógeno con partículas α producidas en la desintegración del radio C. En la transmutación se producen protones de gran energía y oxígeno. La reacción se formula escribiendo para cada elemento los números de masa como índices superiores y los números atómicos como subíndices:

$$^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{1}_{1}H + {}^{17}_{8}O$$

Se observa que la suma de los índices de masa de los reaccionantes (14 + 4) es igual a la de los elementos formados (17 + 1); asimismo puede observarse con los números atómicos, 2 + 7, en el primer miembro, y 1 + 8, en el segundo miembro.

Las transmutaciones dan lugar a diversas reacciones que dependen de las partículas empleadas y de su velocidad. Así, bombardeando berilio con partículas α se producen neutrones; mediante esta reacción fueron descubiertas dichas partículas por Chadwick, en 1931:

$$^{9}_{4}Be + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{12}_{6}C$$

La notación utilizada para representar las reacciones de transmutación es:

$$M\,(a, b)\,M'$$

en donde M es el núcleo que se utiliza como blanco, *a* la partícula utilizada como proyectil, *b* la partícula producida en la transmutación y M′ el núcleo del elemento producido. Así, las dos reacciones de transmutación anteriores se representarían respectivamente por:

$$^{14}_{7}N\,(\alpha, H)\,{}^{17}_{8}O \quad \text{y} \quad {}^{9}_{4}Be\,(\alpha, n)\,{}^{12}_{6}C$$

Aceleradores de partículas elementales. — Para que las partículas utilizadas como proyectiles incidan sobre el núcleo de un elemento y produzcan transmutación, será preciso dotarlas de una energía que sea suficiente para vencer la repulsión electrostática ejercida por aquél, cuando se trata de partículas positivas, y en todos los casos deberán poseer la energía suficiente para provocar la transmutación nuclear.

Los corpúsculos producidos en los fenómenos de radiactividad natural poseen energías limitadas, siendo necesario acelerarlos; con este fin se recurre a aparatos llamados aceleradores de partículas. Los más conocidos son el *ciclotrón*, de E. O. Lawrence, que se utiliza para acelerar partículas positivas (protones, deuterones, iones de helio), y el *betatrón*, de D. W. Kerst, que se utiliza para acelerar electrones.

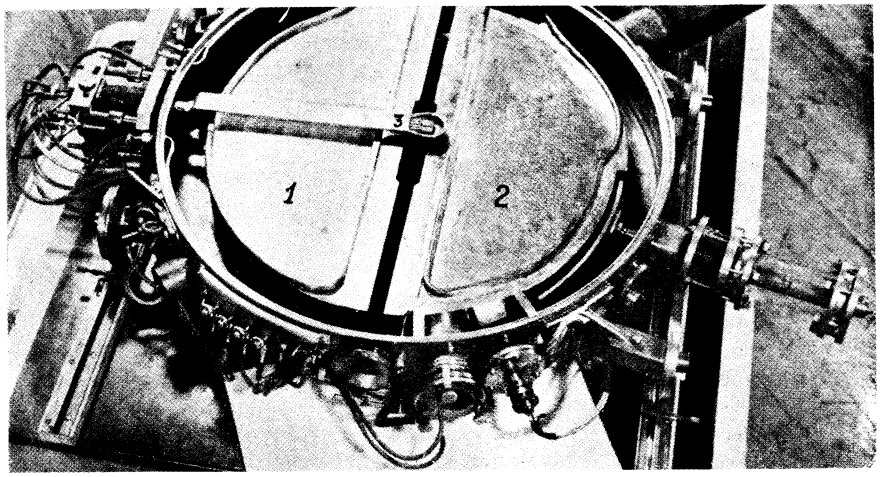


FIG. 18
Cámara de aceleración del ciclotrón de E. Lawrence. — 1, 2: cajas semicirculares sometidas a diferencia de potencial. 3: fuente productora de iones positivos

Como se observa en la figura 18, el ciclotrón está constituido por dos placas semicilíndricas, que adoptan la forma de D, unidas a los polos de un conductor conectados con un generador de corriente alterna de elevada frecuencia. Las armaduras semicilíndricas (D) se hallan situadas sobre los polos de un potente imán; sobre ellas actúa un potente campo magnético.

Al centro del aparato llega una corriente gaseosa. Se producen iones positivos por acción de un filamento metálico. Estos iones son atraídos a la D cargada negativamente. La acción del campo magnético produce una trayectoria circular; como la polaridad es alternante, pasan a la otra armadura semicilíndrica. Van describiendo órbitas circulares cada vez con mayor energía y velocidad, hasta que, finalmente, son proyectados sobre el blanco.

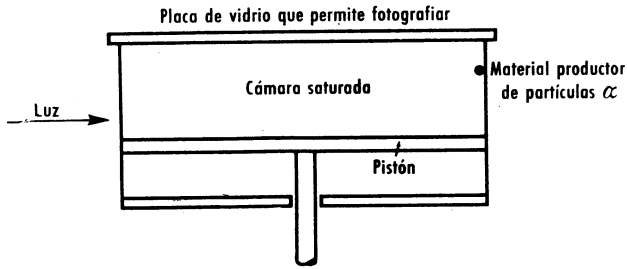


FIG. 19
Cámara de niebla de Wilson

Cámara de Wilson. — Para estudiar los detalles de las reacciones de transmutación atómica se emplea la *cámara de niebla* de C. T. R. Wilson.

Consta de un cilindro de cristal cerrado en su parte superior por un cristal plano y en la inferior por un cilindro que puede desplazarse muy rápidamente. En el interior de la cámara de expansión existe aire saturado de humedad.

Si en el ambiente existen núcleos de condensación, al producirse una expansión brusca del cilindro se originan gotitas de vapor de agua. Si en el interior de la cámara existe una sustancia radiactiva, las partículas emitidas producen a su paso la ionización del aire contenido en el cilindro, actuando los iones de núcleos de condensación.

Al paso de la partícula se observa la formación de una estela de gotitas de agua, que tienen el aspecto de un hilo blanquecino que puede fotografiarse. La longitud de la trayectoria depende de la energía de las partículas y la intensidad de la misma del tamaño de la partícula.

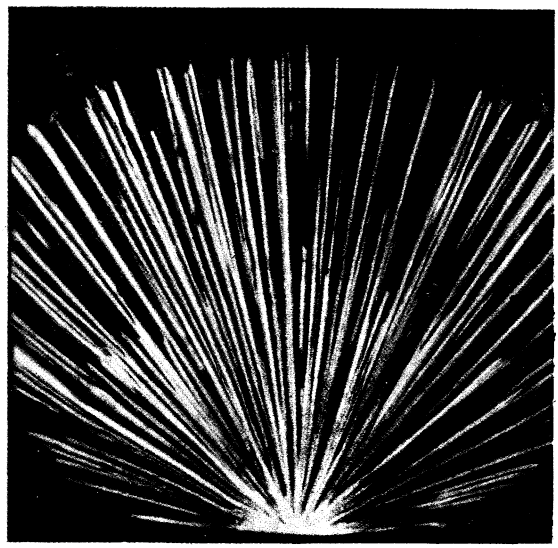


FIG. 20
Trayectorias de las partículas α del torio fotografiadas en la cámara de Wilson

En las figuras 19 y 20 se observan, respectivamente, un esquema de la cámara de Wilson y las trayectorias de las partículas.

Tipos de reacciones nucleares. — Pueden clasificarse atendiendo a dos principios generales: *a*) a la clase de transmutación producida; *b*) al tipo de partículas empleadas como proyectiles.

Atendiendo al primer apartado se pueden distinguir los siguientes tipos:

1.° *Reacciones de captura.*
2.° *Reacciones partícula-partícula.*
3.° *Reacciones de fisión.*
4.° *Reacciones de quebrantamiento.*
5.° *Reacciones de fusión.*

En las reacciones de captura el proyectil es absorbido, pudiendo producirse o no, desprendimiento de radiación y el núcleo del nuevo elemento.

En las reacciones partícula-partícula, además del nuevo núcleo producido en la reacción, se produce otra nueva partícula, tal como un protón, neutrón, etc.

Las reacciones de *fisión* se producen al bombardear los núcleos de átomos pesados con neutrones lentos. El núcleo bombardeado se parte en dos mitades que contienen, aproximadamente, la mitad de la masa inicial y varios neutrones. En el proceso se produce también liberación de energía.

Las reacciones de *fragmentación* nuclear se producen al bombardear átomos de elementos con partículas dotadas de gran energía. Además de los productos normales aparecen fragmentos del átomo bombardeado, en los que se registra una disminución del número de masa de 30 unidades y el número atómico alrededor de 14 unidades.

Se llaman reacciones de *fusión* las que tienen lugar entre átomos de elementos ligeros. Estos átomos pueden "fundirse", es decir, unirse dos de ellos para dar núcleos más pesados.

Si se atiende a las partículas empleadas se pueden producir diversas reacciones; éstas se resumen en la tabla siguiente:

TABLA VII

Tipos de reacciones

Partícula empleada	Partícula producida	Reacción	Actividad del producto
α	n	$^{9}_{4}Be + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{1}_{0}n + ^{12}_{6}C$	estable
α	n	$^{27}_{13}Al + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{1}_{0}n + ^{30}_{15}P$	emisión $\beta+$
α	H	$^{14}_{7}N + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{1}_{1}H + ^{17}_{8}O$	estable
α	H	$^{27}_{13}Al + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{1}_{1}H + ^{30}_{14}Si$	estable
H	γ	$^{14}_{7}N + ^{1}_{1}H \longrightarrow \gamma + ^{15}_{8}O$	emisión $\beta+$

Radiactividad artificial. — Al bombardear los núcleos estables de algunos elementos en los productos de la reacción de transmutación nuclear,

se advierte la presencia de átomos que poseen las características de los elementos radiactivos. A la radiactividad inducida mediante bombardeo se le llama *radiactividad artificial*, y a los elementos originados, elementos radiactivos artificiales.

El fenómeno fue puesto de manifiesto por F. Joliot-Curie e I. Curie (1934), al bombardear láminas de aluminio con partículas α. Tienen lugar las reacciones siguientes:

$$\begin{matrix} {}^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \nearrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{30}_{15}\mathrm{P} \\ {}^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \searrow {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{30}_{14}\mathrm{Si} \end{matrix} \qquad {}^{30}_{15}\mathrm{P} \rightarrow {}^{0}_{1}\mathrm{e}^{+} + {}^{30}_{14}\mathrm{Si}$$

El P_{15} obtenido manifiesta poseer las propiedades de un elemento radiactivo, cuyo período de semidesintegración es de 2,5 minutos. Se desintegra emitiendo un positrón y silicio.

Otro ejemplo es la producción de átomos del isótopo radiactivo del carbono, el C^{13}, obtenidos al bombardear átomos de C^{12}:

$${}^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{13}_{7}\mathrm{N}$$

El isótopo $N\,{}^{13}_{7}$ es inestable, emite un positrón y produce C^{13}:

$${}^{13}_{7}\mathrm{N} \longrightarrow {}^{0}_{1}\mathrm{e}^{+} + {}^{13}_{6}\mathrm{C}$$

El isótopo del carbono producido es también radiactivo; su período de semidesintegración es de 25.000 años.

Energía de origen nuclear. — Todas las reacciones de transmutación, tanto naturales como inducidas por bombardeo con partículas de diversos tipos, van acompañadas de producción de energía calorífica, que en algunos casos alcanza valores muy elevados.

Considérese el núcleo de un átomo de helio ($^{4}_{2}$He), su masa es menor que la que correspondería a cuatro núcleos de hidrógeno ($^{1}_{1}$H). En efecto, la masa del núcleo del helio es de 4,0017; y la de un núcleo de hidrógeno es de 1,0073, que representaría $4 \times 1{,}0073 = 4{,}0292$ u. m. a. Han desaparecido

$$4{,}0292 - 4{,}0017 = 0{,}0275 \text{ u. m. a.}$$

Por cada mol de helio formado, habrá que tener en cuenta la masa de dos electrones que han desaparecido, la pérdida de masa será por lo tanto, expresada en gramos

$$0{,}0275 + 2 \times 0{,}00055 = 0{,}0286 \text{ g}$$

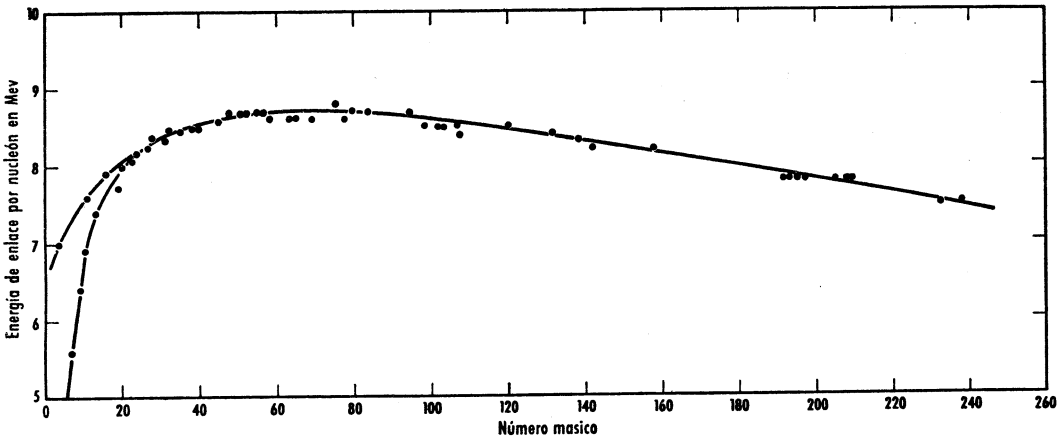


FIG. 21
Energías de enlace nucleares

Se cree en la actualidad que la cantidad de masa que ha desaparecido al formarse el núcleo del helio se ha transformado en energía, que puede calcularse por la ecuación de Einstein:

$$E = m.\ c^2$$

en donde $m =$ g masa y $c =$-velocidad de la luz en cm/seg; por tanto, E se halla expresado en ergios. La pérdida de masa mencionada equivale a:

$$0{,}0286\ g \times (3.10^{10})^2\ cm^2/seg^2 = 25{,}74 \times 10^{18}\ g.\ cm^2/seg^2 = 25{,}74 \times 10^{18}\ ergios$$

Puesto que el trabajo se transforma en calor, 1 ergio $= 2{,}39 \cdot 10^{-8}$ cal:

$$25{,}74 \times 10^{18}\ ergios \times 2{,}39.10^{-8}\ \frac{calorías}{1\ ergio} = 61{,}5 \times 10^{10}\ cal$$

Inversamente, la misma energía sería necesaria para provocar la ruptura de un átomo de helio en protones y neutrones. Se obtiene así una medida de la energía de enlace de las partículas existentes en el núcleo. Los núcleos de cada elemento poseen diferente energía de enlace. Si se divide la energía total liberada en la formación de un núcleo por el número de partículas (protones y neutrones) que lo forman se obtendrá la energía de enlace por partícula nuclear. En la gráfica (fig. 21), se expresan en ordenadas las energías de enlace y en abscisas los números másicos (A).

Puede observarse que en los elementos intermedios, de números de masa alrededor de 60, las energías de enlace son mayores y, por tanto, los núcleos más estables. Cuando un elemento de número de masa elevado se

transforma en otro de número másico inferior se registrará una gran liberación de energía. Análogamente, si varios átomos de un elemento ligero, tal como el helio, se uniesen para formar hierro, también se produciría gran liberación de energía.

Lo anteriormente expuesto constituye el fundamento del aprovechamiento de la energía nuclear. Uno de los modos de lograrlo son los procesos de *fisión nuclear;* el otro es mediante *fusión nuclear.*

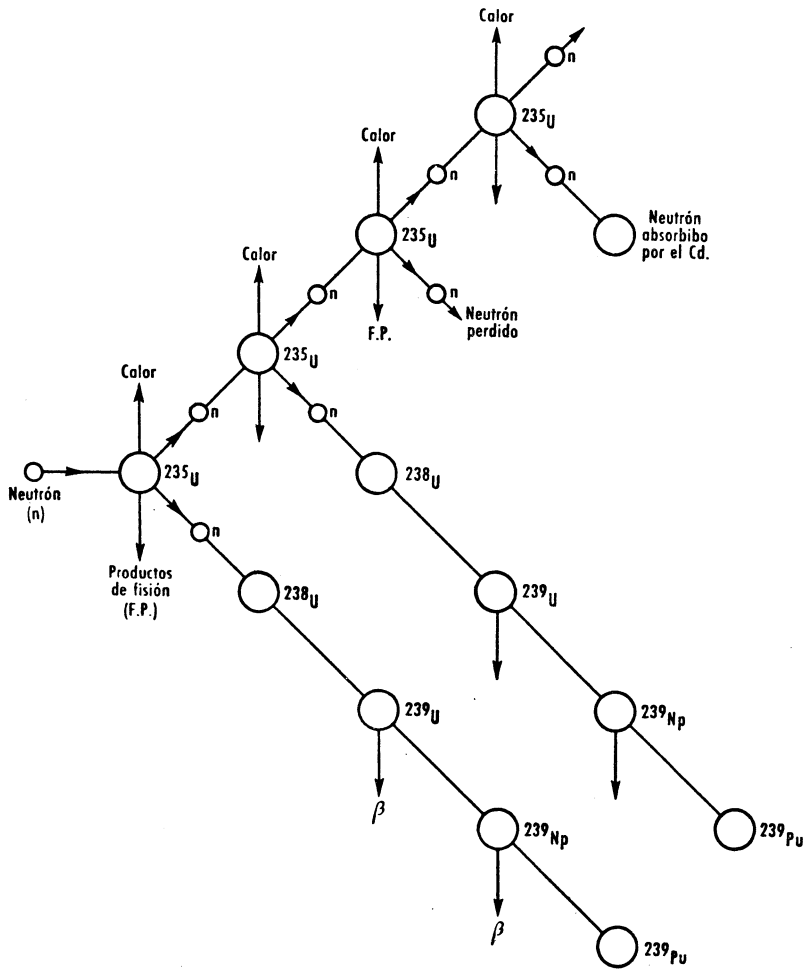


FIG. 22
Reacción de fisión del uranio-235

Fisión nuclear. — Para tratar de obtener elementos de mayor masa atómica que el uranio, E. Fermi realizó, ya en 1934, experiencias de bombardeo de núcleos de uranio con neutrones. En los productos formados se comprobó la presencia de radiaciones β, lo que indicaba que había tenido lugar un proceso nuevo, puesto que el uranio en su desintegración natural da lugar solamente a partículas α.

En 1938-1939, O. Hahn y F. Strassman expusieron el hecho de que al bombardear átomos de uranio con neutrones aparecían elementos tales como el lantano, cerio, bario y kriptón, liberándose además gran cantidad de energía calorífica y varios neutrones; se creyó que estos últimos, en condiciones adecuadas, podrían dar lugar a la misma reacción al incidir sobre nuevos átomos de uranio.

El fenómeno descrito recibe el nombre de *fisión* o *escisión nuclear*. Tiene lugar al bombardear átomos de uranio 235, de torio 232 o de elementos transuránicos (neptunio, plutonio, americio, curio, etc.) con neutrones lentos o gaseosos. El núcleo del elemento bombardeado se escinde en dos mitades, que contienen, aproximadamente, la mitad de la masa del núcleo escindido; se desprenden simultáneamente dos o tres neutrones rápidos por núcleo y, además, una gran cantidad de energía calorífica.

La reacción de fisión comienza por la acción de los neutrones lentos sobre el átomo de uranio 235, el cual se transforma en uranio 236,, inestable, que, a su vez, se escinde en dos núcleos de elementos más ligeros. La figura 22 muestra esquemáticamente el proceso de fisión.

Los neutrones producidos son neutrones rápidos; convenientemente retardados dan lugar a nuevas fisiones. Se origina así una reacción en cadena que irá alcanzando velocidad creciente.

La fisión del átomo de uranio puede utilizarse como fuente de energía; téngase en cuenta que por cada átomo-g de U^{235} escindido se liberan 5.10^{12} cal-g. Cada kg de uranio liberará 4×5.10^{12} cal-g, puesto que en él hay, aproximadamente, 4 at-g de uranio. Por otra parte, al quemarse 1 kg de carbono sólo libera 8.10^{6} cal-g. La energía liberada por 1 kg de uranio es 2,5 millones de veces superior a la producida por 1 kg de carbón.

Reactores atómicos: pila de uranio. — El aprovechamiento de la energía calorífica liberada en la fisión del uranio 235 mediante la regulación de la reacción en cadena, se realiza en el dispositivo llamado *pila de uranio*.

El material escindible que se introduce en la pila son barras cilíndricas de uranio enriquecido, constituidas por una mezcla de uranio 235 (en mayor proporción que en el uranio natural) y uranio 238. Este último no experimenta fisión nuclear.

El reactor uranio grafito (fig. 23) está formado por secciones (son prismas cuadrangulares de grafito) que poseen una perforación de sección romboidal. En éstas se alojan las barras de uranio, quedando espacio para que entre las barras y las paredes de grafito pueda circular aire u otro flúido empleado en la refrigeración. Las diversas secciones apiladas dan lugar a la

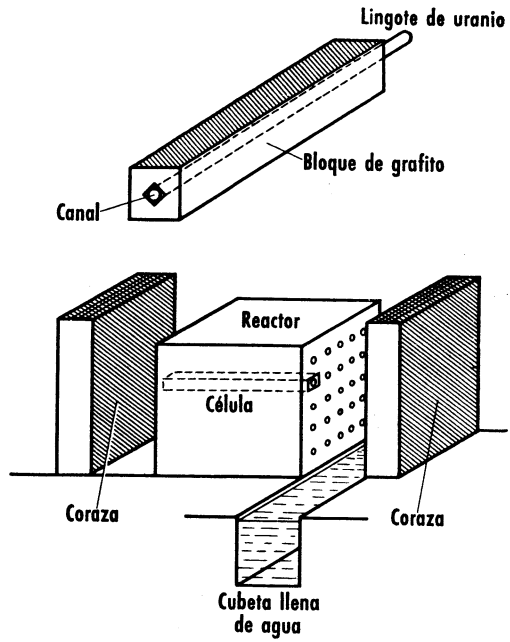


FIG. 23
Reactor nuclear uranio-grafito

formación de la "pila", la cual debe alcanzar un tamaño determinado o "masa crítica" para que entre en régimen de funcionamiento.

La reacción se inicia por los neutrones producidos en la reacción

$$^{9}_{4}\mathrm{Be} \; (\alpha, \; ^{1}_{0}\mathrm{n}) \; ^{12}_{6}\mathrm{C}$$

se transforman en neutrones lentos al atravesar el grafito, que actúa de moderador, provocando la fisión de núcleos de uranio 235. Si todos los neutrones producidos en la fisión de un átomo de uranio produjesen a su vez nuevas fisiones, la reacción alcanzaría una violencia catastrófica. Para moderar el ritmo de la reacción de fisión se introducen pantallas de cadmio, que absorben neutrones, pudiendo incluso llegarse a paralizar el funcionamiento de la pila. Su régimen de trabajo se regula de modo que, de los tres neutrones producidos en una fisión, uno de ellos se pierda, otro sea captado por un átomo de uranio 238 y el tercero produzca una nueva fisión nuclear.

Las transformaciones que experimenta el átomo de uranio 238 son las siguientes:

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{239}_{92}U$$

El uranio 239 es inestable; se descompone radiactivamente por emisión de electrones, dando lugar a elementos transuránidos:

$$^{239}_{92}U \longrightarrow ^{0}_{1}e^{-} + ^{239}_{93}Np \longrightarrow ^{0}_{1}e^{-} + ^{239}_{94}Pu$$

El neptunio y el plutonio son también materiales escindibles.

Las pilas uranio-grafito, o cualquier otro tipo de reactor nuclear, tienen el doble fin de producir energía y elementos escindibles.

La energía calorífica producida en la reacción de fisión se transmite al flúido de refrigeración, agua, agua pesada, anhídrido carbónico o metales fundidos; éstos, a su vez, pueden calentar a otros flúidos produciendo, por ejemplo, vapor de agua capaz de mover pistones, etc.

El aspecto verdaderamente nuevo de un reactor nuclear es el origen de la energía calorífica; el aprovechamiento de la misma se rige por los principios clásicos. La complicación mayor es evitar la contaminación de los flúidos que han de absorber calor por las radiaciones.

Bomba atómica. — Una de las aplicaciones de los fenómenos de fisión nuclear ha sido la construcción de ingenios explosivos: las llamadas *bombas atómicas.*

Para que se produca la reacción de fisión en cadena, que dará lugar a la explosión del ingenio nuclear, se precisa que el tamaño de la masa de material escindible sea tal que los neutrones producidos encuentren en su recorrido a otros átomos de uranio; es decir, el recorrido medio de los neutrones producidos debe ser menor que el tamaño de la masa de uranio. La masa mínima de uranio necesaria para que se produzca fisión recibe el nombre de "masa crítica"; es de algunos kilogramos.

En cualquier cantidad de uranio 235, igual o mayor que la masa crítica, se produciría espontáneamente la reacción en cadena que originaría la explosión. La bomba atómica estará compuesta por varios fragmentos separados de uranio 235, cuya masa es inferior a la masa crítica. Estos fragmentos se hallan protegidos por materiales captadores de neutrones.

La explosión se produce cuando los diversos fragmentos se reúnen, constituyendo una masa de tamaño superior a la crítica. Para lograr la reunión de los diversos fragmentos se proyectan unos sobre todos mediante la explosión de un explosivo convencional.

La explosión de una bomba atómica determina, en primer lugar, la elevación violenta y repentina de la temperatura por la gran liberación de

energía calorífica. A ella se debe gran parte de los efectos destructores, tales comò la fusión de estructuras metálicas, desplazamiento violento de grandes masas de aire, etc.

Las radiaciones producidas en la fisión son radiaciones γ, cuya actuación puede ser mortal según la exposición a que los seres vivos se vean sometidos. Algunos de los materiales producidos en la fisión exhiben a su vez intensas propiedades radiactivas (radiaciones α y β), contaminan la atmósfera, las aguas y el terreno, hacen prácticamente inhabitables las zonas inmediatas a la explosión, al menos durante cierto tiempo, a causa de la persistencia de sus efectos.

La primera explosión atómica se produjo en el verano de 1945, en la zona de experimentación de Los Álamos (Estados Unidos); la bomba se colocó suspendida de una torre metálica de 150 m de altura, que desapareció en la explosión. Sólo se han utilizado dos bombas atómicas con fines bélicos: la empleada en Hiroshima, el 6 de agosto de 1945, cuyo material fisionable era el uranio 235, y la arrojada en Nagasaki una semana después, constituida por plutonio. La potencia explosiva de estos primeros ingenios nucleares equivalía a 20.000 Tm de trinitrotolueno.

Fusión nuclear: bomba de hidrógeno. — Se ha observado en la figura 21 que puede liberarse energía no solamente en la escisión de núcleos de átomos pesados, sino también en la formación de núcleos de átomos intermedios a partir de núcleos de átomos ligeros.

Si se pudieran formar núcleos de helio en la colisión de dos protones y dos neutrones, la energía desprendida sería de 28 Mev. La probabilidad de que ocurra esta colisión es prácticamente nula, pero podría lograrse la fusión en el choque de dos deuterones:

$$^{2}_{1}H + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{3}_{2}He + {}^{1}_{0}n + 3{,}27$$

o por reacción entre un átomo de tritio y otro de deuterio:

$$^{3}_{1}H + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{0}n + 17{,}6$$

o aún mediante otras transformaciones análogas. Cualquiera de ellas podrá producirse siempre que el tritio y el deuterio se hallen a temperaturas de varios millones de grados. Esta temperatura se logra por la explosión de una bomba atómica, produciéndose entonces la fusión de los átomos de deuterio y tritio con liberación de gran cantidad de enérgía calorífica. El dispositivo es una bomba de hidrógeno. La noción de masa crítica en el material no existe en las bombas de hidrógeno.

Aplicaciones de los isótopos radiactivos. — Una de las primeras aplicaciones de la radiactividad fue el empleo del radio en el tratamiento de

los tejidos cancerosos. Los isótopos se consideraban rarezas y únicamente se habían obtenido pequeñas cantidades de deuterio en forma de agua pesada. El desarrollo de los procesos de fisión y transmutación atómica ha motivado que sean fácilmente asequibles y se hayan hallado múltiples aplicaciones.

La mayor parte de los isótopos radiactivos proceden de materiales que han sido sometidos a la acción de los neutrones en los reactores nucleares.

En Medicina se ha aplicado el Co^{60} como sustitutivo del radio para el tratamiento de tejidos cancerosos; es más activo que el radio y conserva su radiactividad durante más tiempo.

Los tumores cerebrales pueden localizarse porque el tejido enfermo fija la iodofluoresceina, en la que el átomo de iodo es el isótopo I^{131}. También la glándula tiroides retiene el I^{131}; la radiación γ por él emitida destruye el tejido enfermo, en caso de actividad anormal; el tejido sano no resulta afectado.

Obteniendo compuestos en los que uno de los átomos sea radiactivo se puede seguir el curso de una reacción química. Así, puede seguirse que las plantas que se han desarrollado en atmósfera de anhídrido carbónico que contiene C^{14}, forman almidón radiactivo.

El empleo de compuestos que contienen átomos radiactivos, es decir, etiquetados, permite seguir su curso en los organismos vegetales o animales. Así, si un animal consume el almidón anteriormente mencionado, su recorrido en el organismo viviente será detectado por la emisión radiactiva.

También se aplican industrialmente, como, por ejemplo, en el estudio de la transferencia de pequeñas cantidades de metal de una superficie a otra (caso entre la camisa y el pistón de una máquina de combustión: si el pistón ha sido irradiado, el frotamiento determinará que las paredes del cilindro retengan átomos radiactivos, los cuales se ponen de manifiesto pegando una película fotográfica a las paredes de este último; la película quedará impresionada por la radiación emitida por los átomos adheridos al cilindro).

Para seguir el movimiento de un líquido en una tubería, se inyecta en la misma un compuesto que tenga un átomo de un elemento radiactivo; mediante el contador *Geiger* se podrá seguir el movimiento.

Por la radiación γ emitida, el Co^{60} puede emplearse para detectar fallas en piezas metálicas.

Ejercicios

1. Defínase el concepto de transmutación nuclear.
2. ¿Qué diferencia existe entre un fenómeno radiactivo natural y el bombardeo de $^{14}_{7}N$ con partículas α?
3. Escríbase la clasificación de las reacciones nucleares.
4. Defínase el fenómeno de radiactividad artificial.
5. ¿Qué se entiende por isótopo radiactivo?
6. ¿Para qué se aplican los isótopos radiactivos?
7. ¿Cuál es el origen de la energía liberada en los procesos de transmutación nuclear?

8. ¿Qué es fisión nuclear?
9. ¿Qué es la reacción en cadena en la fisión del uranio?
10. ¿Qué es un reactor atómico?
11. ¿Mediante qué reacciones se obtiene plutonio en la pila de uranio?
12. Descríbase el fundamento de un explosivo atómico de fisión.
13. ¿Qué indica el término fusión nuclear?

5. ENLACE QUÍMICO

Valencia y enlace químico. — Los elementos químicos tienden a unirse constituyendo agrupaciones con características definidas; son los *compuestos*. Las fuerzas que mantienen unidos los átomos en estas agrupaciones constituyen los *enlaces químicos*.

Al unirse los átomos de distintos elementos se observa que, en las combinaciones formadas, el número de átomos de cada elemento que interviene suele ser distinto; así, por ejemplo, en el ácido clorhídrico, por cada átomo de H sólo hay un átomo de cloro, en tanto que en el ácido sulfhídrico, por cada átomo de S hay dos de H, y en el amoníaco son tres los átomos de H por uno de N. La capacidad de combinación del cloro, azufre y nitrógeno frente al hidrógeno no es la misma; al número que la expresa se le llama valencia.

Existen diversos modos de enlazarse químicamente los átomos para ejercer su capacidad de combinación: son los distintos tipos de enlace químico. Se deberá distinguir entre los enlaces químicos que son las fuerzas que mantienen unidos a los átomos y que pueden ser de varios tipos, y la valencia, que solamente es la capacidad de combinación.

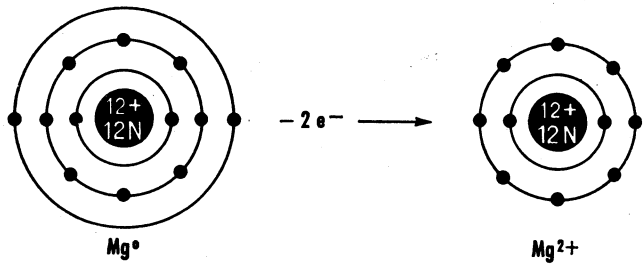
Intercambio electrónico. — Trata de explicar a la luz de la estructura electrónica de los átomos cómo se ejercen las fuerzas de enlace y la capacidad de combinación.

Al estudiar la estructura electrónica de los átomos (capítulo II) se vio que únicamente tenían valencia cero los gases nobles, caracterizados por tener 8 electrones en el último nivel electrónico. Se considera que la inercia a reaccionar de estos elementos se debe a la posesión de la mencionada estructura de "octeto". Parece lógico admitir que otros átomos al combinarse tiendan a adquirir la estructura peculiar de los gases nobles.

Que los átomos puedan modificar sus estructuras electrónicas llegando a adoptar la de los gases nobles, lo indican los potenciales de ionización, puesto que se ha visto que hay átomos que pueden perder electrones con más facilidad que otros por tener potenciales de ionización bajos, y el término electroafinidad, que era una medida de la tendencia a ganar electrones por los átomos; en ambos casos se formarían iones, positivos o negativos.

Ejs. $Mg^{\circ} - 2e \longrightarrow Mg^{+2}$ $\quad Cl^{\circ} + 1e \longrightarrow Cl^{-}$

$Al^{\circ} - 3e \longrightarrow Al^{+3}$ $\quad S^{\circ} + 2e \longrightarrow S^{=}$



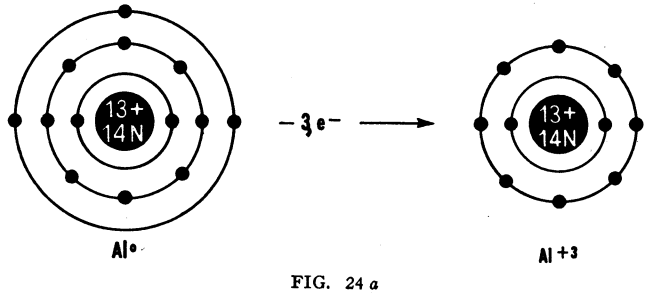
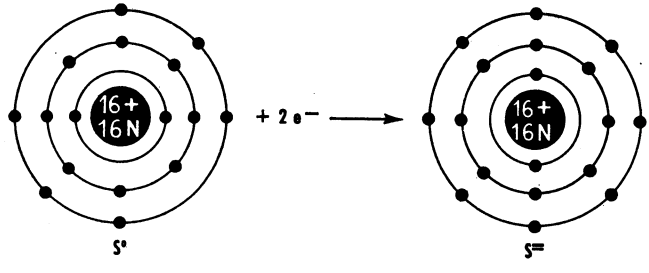


FIG. 24 *a*

Iones Mg^{2+} y Al^{3+}



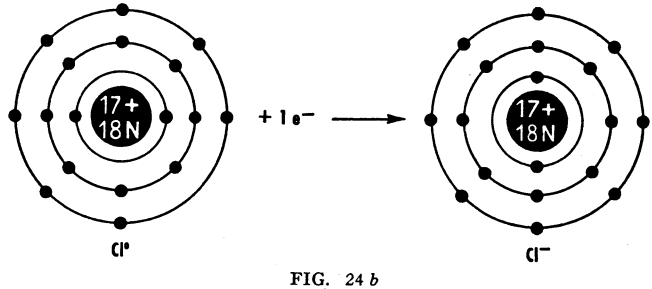


FIG. 24 *b*

Iones $S^{=}$ y Cl^{-}

El número de electrones ganados o perdidos por el átomo de un elemento al formarse un ion se llama *número de valencia,* por ejemplo (fig. 24):

$$Mg. = +2; \quad Al = +3$$

Electrovalencia: enlace iónico. — Supongamos que reaccionan fluor y litio; se formaría fluoruro de litio. Que ambos elementos tienen gran tendencia a reaccionar lo indica el carácter químico de cada uno. El primero es un no-metal y el segundo es un metal. El fluor posee una electroafinidad elevada y por ello tendrá gran facilidad para captar electrones, en tanto que el litio posee un potencial de ionización bajo y podrá perder electrones con facilidad; es decir, que se formarán iones fluor e iones litio: (fig. 25).

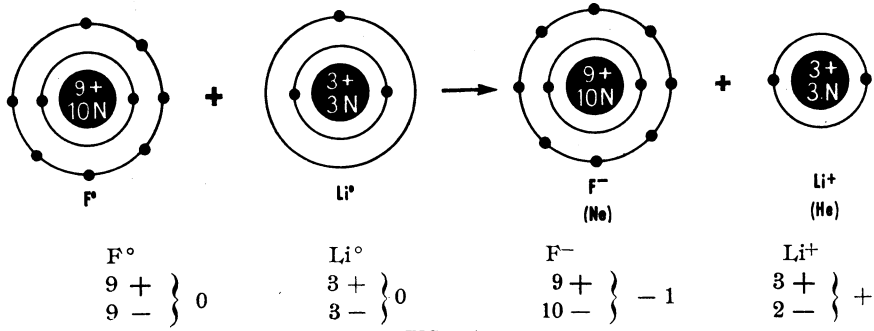
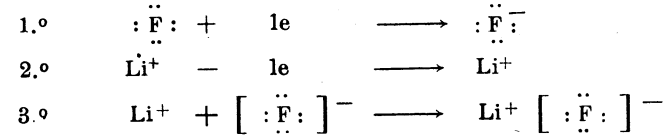


FIG. 25
Enlace iónico flúor-litio

El F^o ha ganado un electrón, que le ha cedido el litio, con lo cual su capa L ha quedado con la estructura de gas noble. El átomo de litio al perder un electrón también ha quedado con estructura de gas noble. Los iones fluor y litio formados tienen carga eléctrica de distinto signo y experimentarán una atracción mutua, dando lugar a un enlace iónico. Puede resumirse la reacción anterior del siguiente modo:



Se define el enlace iónico o electrovalente como: *el que se establece por cesión o admisión de electrones en número suficiente para adquirir la estructura de gas noble.*

Los elementos electropositivos o metales, ceden electrones en número suficiente para adquirir la estructura del gas noble que les precede en el período del sistema periódico; así, en el ejemplo anterior, el litio ha adqui-

rido igual estructura electrónica que el gas noble helio. Los elementos electronegativos o no metálicos adquieren electrones y adoptan la estructura electrónica del gas noble que les sigue en el período del sistema periódico; en el ejemplo anterior el F^- posee la estructura del neón.

Redes iónicas. — Al producirse la transferencia electrónica se han formado iones negativos (aniones) y iones positivos (cationes) que, puesto que poseen cargas eléctricas, se atraerán electrostáticamente, ello determina que todos los compuestos iónicos estén constituidos por agregados iónicos que forman redes cristalinas cuyos nudos se hallan ocupados por los iones.

Así por ejemplo en el cloruro sódico (fig. 25 bis). Como puede observarse en este tipo de compuestos *no hay moléculas.*

Las distancias entre los iones en la red son pequeñísimas, del orden del Angström $= 1 \cdot 10^{-8}$ cm.

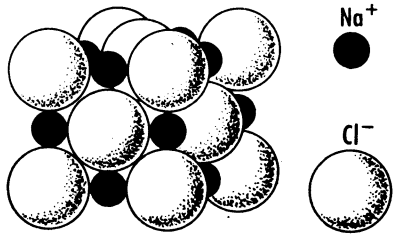


FIG. 25 *a*
Modelo de Cl Na

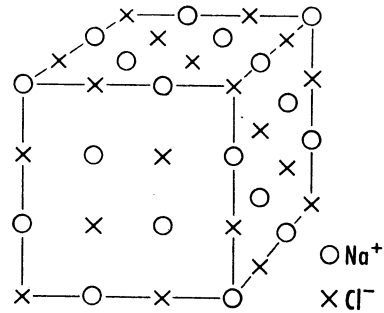


FIG. 25 *b*
Red espacial de Cl Na

Todos los compuestos iónicos son por tanto sólidos y cristalinos. Puesto que las atracciones interiónicas son intensas, se precisará gran cantidad de energía para vencerlas y conseguir el paso de los compuestos al estado líquido; poseerán, por ello, puntos de fusión elevados.

Por idénticas razones también tendrán puntos de ebullición altos.

Al fundir un compuesto iónico o al disolverlo en agua se logrará la separación de los iones y en ambos casos conducirán la corriente eléctrica.

Puede preverse que los elementos al combinarse lo harán mediante un enlace iónico cuanto más distantes se hallen en el Sistema periódico. Efectivamente, si se considera que los elementos del grupo Ia (cuyo potencial de ionización es muy pequeño y por tanto pierden electrones con facilidad) se unen con los del 7 b (cuya electroafinidad es grande), las combinaciones formadas poseerán enlaces iónicos; por ejemplo, el K Br; K F; CsCl, Na I, etc. Todos estos compuestos se parecen en su aspecto físico al ClNa.

Enlace covalente: moléculas. — Hay compuestos que, siendo estables, tienen características distintas a las que poseen los compuestos iónicos, por ejemplo los gases hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, metano, etcétera.

Los átomos deben haber adquirido la estructura de gas noble de diferente manera que en los compuestos iónicos.

El caso más sencillo es el de la molécula de hidrógeno, formada por dos átomos, cada uno de los cuales posee un electrón. No parece lógico que uno de los átomos quede con los dos electrones y el otro sin ninguno; se supone que habrá formado un par electrónico que comparten ambos átomos. Ejemplo:

$$H \cdot + \cdot H \longrightarrow H : H$$

Así ambos átomos de hidrógeno han adquirido la estructura del gas noble helio (Fig. 26).

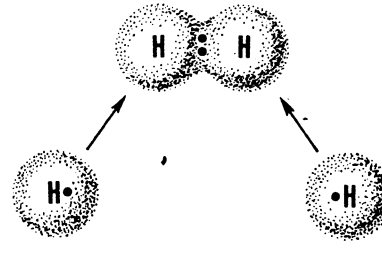


FIG. 26
Formación del enlace covalente de la molécula de hidrógeno

Aparece un nuevo tipo de enlace, llamado *enlace covalente*, el cual se establece entre dos átomos, por compartición de uno o más pares de electrones, en número suficiente para alcanzar la estructura del gas noble. Cada par está formado por un electrón de cada uno de los átomos.

En los ejemplos que aparecen a continuación sólo se representan los electrones de la capa externa.

Las moléculas de F_2, O_2, N_2 y Cl_2 poseen enlaces covalentes. Al átomo de fluor que posee siete electrones en su capa L le falta uno para adquirir la estructura de Neón y se forma un par con un electrón de cada átomo (Fig. 27).

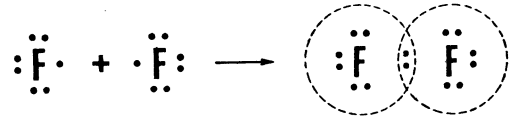


FIG. 27
Molécula de flúor

Análogamente al átomo de O le faltan 2 electrones en la capa L para adquirir la estructura del Neón, consiguiéndolo por compartición de dos pares electrónicos con otro átomo de O (Fig. 28).

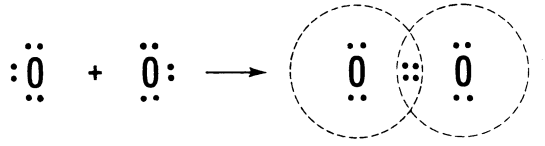


FIG. 28
Molécula de oxígeno

Para que cada átomo de N adquiera la estructura del gas noble se precisa que haya compartición de tres pares electrónicos (Fig. 29).

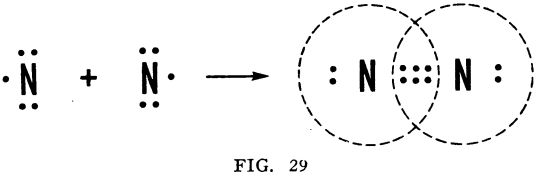


FIG. 29
Molécula de nitrógeno

En el Cl_4C, el cloro queda con la estructura del Ar y el C con la del Ne (Fig. 30).

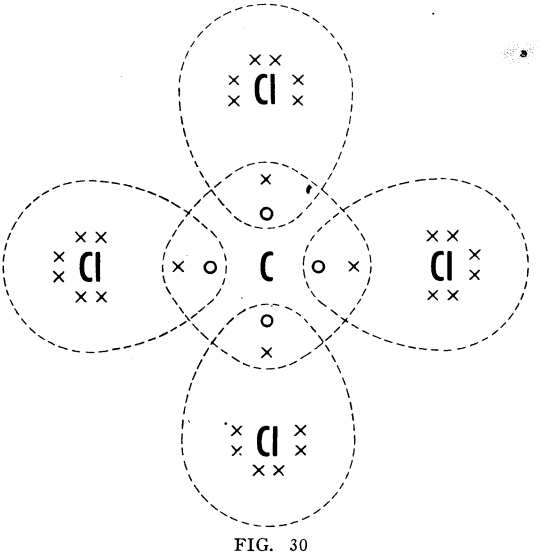


FIG. 30
Molécula de tetracloruro de carbono

Como puede observarse al establecerse un enlace covalente se forman *moléculas*, las cuales deben ser neutras eléctricamente puesto que no hay ni pérdida ni ganancia de electrones.

Como consecuencia de lo anterior las moléculas covalentes no experimentarán atracciones mutuas y los compuestos que poseen este tipo de enlace se hallarán en estado gaseoso (mínima atracción entre las moléculas). A veces pueden hallarse en estado líquido o aun sólido pero en estos casos los puntos de fusión son muy bajos (véanse moléculas dipolares).

Los compuestos covalentes no son solubles en agua pero se disuelven en líquidos orgánicos, tales como hidrocarburos, benceno, éter, etc. No conducen la corriente eléctrica, ya sea en disolución o fundidos.

Vemos, pues, que las propiedades que confiere el enlace covalente son antitéticas a las que exhiben los compuestos iónicos.

TABLA COMPARATIVA DE PROPIEDADES DEBIDAS AL TIPO DE ENLACE

Compuestos con Enlace Iónico	Compuestos con Enlace Covalente
Están formados por Iones	Moléculas neutras
Son sólidos cristalinos	Son gases o líquidos
Solubles en agua	Insolubles en agua
No solubles en líquidos orgánicos	Solubles en disolventes orgánicos
Conductores de la electricidad	No conducen la electricidad

Se establecerán enlaces covalentes entre elementos no metálicos, todos los cuales por ser elementos electronegativos no tienen tendencia a perder electrones.

Enlace covalente coordinado. — Se llama enlace covalente coordinado o dativo al que se establece entre dos átomos por compartición de uno o más pares de electrones, cuando el par compartido pertenece a uno solo de los átomos.

Cuando el amoníaco reacciona con un ion H^+ se forma el ion amonio (Fig. 31).

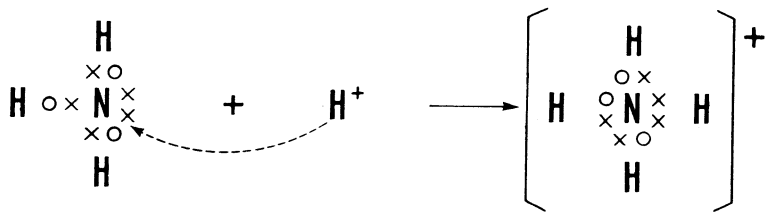


FIG. 31
Formación del ión amonio

Los enlaces entre los átomos de H y el N en el amoníaco son covalentes, sobra un par de electrones y el H^+, que es solamente un protón, puede compartir dicho par de electrones (ya que su capa K está vacía) con el N. El amoníaco, que era neutro, al captar el protón queda cargado positivamente.

De modo análogo se puede formar el ion hidronio u oxonio (H_3O^+), cuando la molécula de agua capta un protón (Fig. 32).

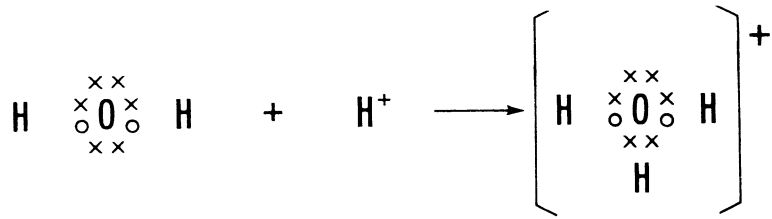
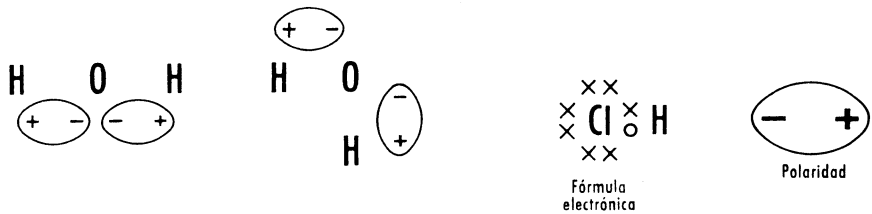


FIG. 32
Formación del ión hidronio

Polaridad de las moléculas. — Las moléculas que resultan de un enlace covalente se ha dicho que eran eléctricamente neutras, ello presuponía que ninguno de los átomos constituyentes de las mismas atraía de modo preferente a los pares electrónicos compartidos. Cuando uno de los átomos es más electronegativo que el otro, solicitará con mayor intensidad a los pares electrónicos compartidos produciéndose un desplazamiento de su posición en la molécula. Se produce una distribución desigual de carga; en las proximidades del átomo más electronegativo se acumularán electrones, en tanto que el menos electronegativo quedará con deficiencia electrónica. Se ha formado en este caso una molécula dipolar o dipolo; uno de cuyos extremos es más negativo que el otro.

Ejemplo característico es la molécula de agua. En ella el oxígeno por ser más electronegativo que el hidrógeno atrae a los pares electrónicos quedando cargado más negativamente y el hidrógeno al quedar con deficiencia electrónica resulta ser más positivo (Fig. 33).



a FIG. 33 b

a — Estructura de la molécula de agua
b — Estructura de la molécula de cloruro de hidrógeno

El ClH en estado gaseoso también posee molécula dipolar, por ser el cloro más electronegativo que el hidrógeno.

Las moléculas dipolares no conducen la electricidad (Fig. 34).

Las moléculas dipolares se atraerán mutuamente y tenderán a asociarse, determinando la elevación de los puntos de fusión y ebullición de los compuestos. Asimismo se ejercerán atracciones entre las moléculas dipolares y

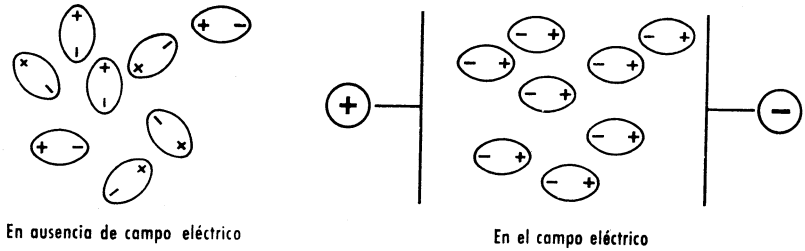


FIG. 34
Comportamiento de los dipolos

los iones. Por ejemplo, cuando un cristal iónico se introduce en agua los iones quedan rodeados de una nube de moléculas del disolvente que provoca la disminución de las atracciones entre los mismos y la disolución del compuesto en agua. De ahí el poder disolvente del agua sobre las sales.

Una vez disuelto cada ión queda rodeado de moléculas de agua formando un *ión solvatado* (Fig. 35).

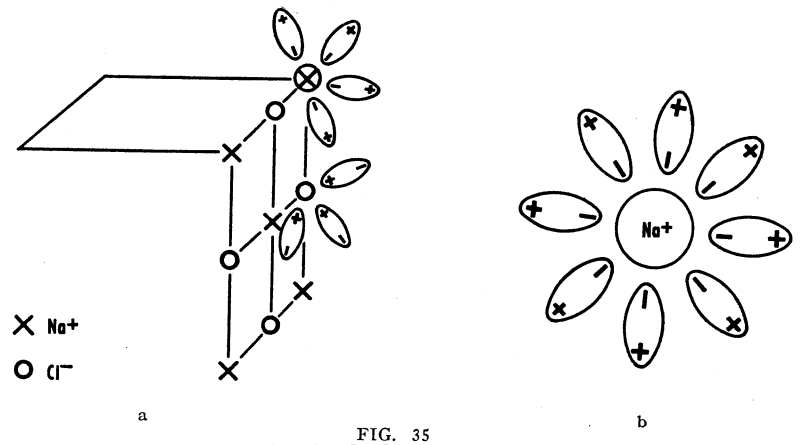


FIG. 35
a — Acción disolvente del dipolo
b — Ión solvatado

Resonancia. — Los tipos de enlace electrovalente y covalente que se han descrito no son sino tipos ideales. Las propiedades de muchos compuestos no pueden explicarse razonablemente suponiendo que posean alguno de aquellos tipos de enlace.

Se admite entonces que una misma molécula pueda expresarse por varias estructuras electrónicas, diciéndose que existe *resonancia* entre todas ellas.

Las formas en resonancia no pueden existir aisladas y no son separables por métodos físicos o químicos. Al conjunto de las formas se le da el nombre de *híbrido en resonancia.*

Un ejemplo lo constituye la molécula de SO_2 (Fig. 36).

Se admite que puedan formularse estas dos estructuras que se diferencian únicamente en la posición de los pares electrónicos compartidos.

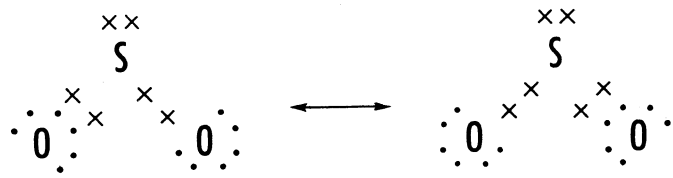


FIG. 36
Estructuras electrónicas de la molécula de anhídrido sulfuroso

Ello no quiere decir que los pares electrónicos estén cambiando de posición de un lugar a otro, sino que la estructura electrónica verdadera de la molécula será una que se halle entre ambas y que en la actualidad no podemos describir.

Enlace metálico. — Los metales presentan un tipo especial de enlace, los átomos de los elementos metálicos, que son fuertemente electropositivos, forman iones positivos, constituyendo una red cristalina cuyos nudos se hallan ocupados por los iones del metal. Los electrones cedidos por los

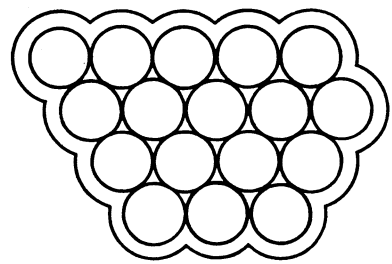


FIG. 37
Estructura de un metal: Iones positivos rodeados por una nube de electrones libres

átomos metálicos pululan entre ellos formando una "nube electrónica", propia de todos los átomos que constituyen el cristal. El cristal mantiene su estabilidad por la atracción entre los iones del metal y la nube electrónica. A la movilidad de los electrones se debe la elevada conductividad eléctrica de los metales (Fig. 37).

Ejercicios

1. ¿Qué es enlace electrovalente y qué elementos pueden formarlo?
2. Escribir la distribución electrónica de los iones magnesio, cloruro, potasio, fluoruro y sulfuro.
3. ¿Qué tipo de enlace se establece sin aparición de cargas eléctricas? Citar un ejemplo.
4. ¿Qué diferencias existen entre una molécula covalente y una molécular dipolar?
5. Citar tres ejemplos de compuestos que posean enlaces iónicos y tres ejemplos de compuestos que posean enlaces covalentes.
6. Indicar cuáles de estos compuestos son solubles en agua y cuáles no y por qué: metano, monóxido de carbono, bromuro potásico, monóxido de nitrógeno, yoduro cálcico.
7. ¿De qué tipo será el enlace que se establezca al combinarse: *a*) flúor y cesio; *b*) azufre y bario; *c*) azufre y oxígeno; *d*) cloro y fósforo?

6. LAS REACCIONES QUÍMICAS. EQUILIBRIO QUÍMICO

Concepto de reacciones químicas. — La materia puede experimentar fundamentalmente dos clases de cambios: físicos y químicos.

Cuando la variación sufrida por las propiedades de una sustancia determinada tiene sólo carácter temporal, se dirá que se ha producido una transformación o fenómeno físico. Son ejemplo de ellos la fusión del hielo, la ebullición del agua, la conducción de la electricidad por un metal. En todos los casos, al cesar la causa que motiva el cambio se restablecen las condiciones iniciales.

En otras ocasiones, las cosas ocurren de modo distinto: véase, por ejemplo, lo que ocurre al quemar polvo de azufre con oxígeno. El azufre es un sólido amarillo y el oxígeno un gas incoloro, inodoro y apto para la respiración. Al calentarse ambos el azufre comienza a arder con llama azulada y calorífica, se funde, toma un aspecto pardo oscuro y llega a desparecer. Simultáneamente, se desprende un gas incoloro y sofocante. Se ha producido una sustancia nueva y al cesar la combustión no vuelven a aparecer las sustancias iniciales.

A este cambio se le llama transformación química y al proceso mediante el cual se realiza se le llama *reacción.*

Toda transformación química se distingue porque:

1.º Se produce una variación permanente en las propiedades de la materia.

2.º Los cuerpos reaccionantes experimentan una variación en sus propiedades, pierden las antiguas y adquieren otras nuevas.

3.º Las transformaciones químicas van siempre acompañadas de variación de energía.

De todos modos hay muchos casos en que resulta difícil el clasificar una transformación determinada como perteneciente a alguno de los tipos anteriores. Ejemplo de ellos son la disolución del cloruro de hidrógeno gaseoso

en agua, o la del hidróxido sódico en agua; en ambos casos se desprende gran cantidad de calor.

Ecuaciones químicas. — La expresión abreviada de lo que ocurre en un cambio químico se realiza por una ecuación química.

En el primer miembro de la misma figuran las sustancias reaccionantes y en el segundo las formadas. Así la ecuación de reacción entre el azufre y el oxígeno se escribe:

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

La flecha indica el sentido en el que se realiza la reacción.

Una ecuación química puede indicar también las cantidades de sustancias reaccionantes y formadas; para ello es preciso que la ecuación se halle igualada en ambos miembros.

Ejemplo:

	S_3Al_2	+	$6\ ClH$	$\longrightarrow$	$3\ SH_2$	+	$2\ Cl_3Al$
Relación molar:	1 mol.		6 mol.		3 mol.		2 mol.
Relación en peso:	150 g.		6 × 36.46 g.		3 × 34 g.		2 × 133.38 g.

Al igualar una ecuación química, se observa que se cumple la ley de la constancia de la masa; así la suma de las cantidades de sustancias que figuran en el primer miembro es 368.76 g. que también es la que figura en el segundo.

Las ecuaciones permiten establecer la relación molar o relación ponderal en que se combinan las sustancias.

Cuando las sustancias reaccionantes se hallan en estado gaseoso, además de las dos relaciones anteriores puede expresarse la relación volumétrica. Por ejemplo:

	N_2	+	$3\ H_2$	$\longrightarrow$	$2\ NH_3$
Relación molar:	1 mol.		3 mol.		2 mol.
» en peso:	28 g.		3 × 2 g.		2 × 17 g
» volumétrica:	22,4 l		3 × 22,4 l		2 × 22,4 l

La ecuación química igualada no indica nada acerca de las condiciones en que debe realizarse la reacción, ni tampoco sobre el grado de transformación de las sustancias reaccionantes, o sea si se transformarán totalmente o no en las sustancias del segundo miembro.

Tipos de reacciones químicas. — El agrupar tipos generales de transformaciones puede hacerse atendiendo a diversos aspectos; al cambio en el número de valencia; a la variación energética o al tipo de compuestos formados.

1.º Variación en el número de valencia.

Existen dos grupos: *a)* Reacciones en las que no cambia el número de

valencia de ninguno de los elementos reaccionantes y por tanto no hay cambio de electrones. Por ejemplo:

$$\begin{array}{cccccccccc} Cl_3 & Fe & + & 3\ Na & (OH) & \rightarrow & 3\ Cl & Na & + & Fe\ (OH)_3 \\ & + & & + & - & & - & + & + & - \\ 3\times 1 & 3 & & 1 & 1 & & 1 & 1 & 3 & 3\times 1 \end{array}$$

b) reacciones en las que varía el número de valencia de alguno de los elementos reaccionantes y por lo tanto hay cambio electrónico. Por ejemplo:

$$\begin{array}{cccccc} Fe & + & S & \rightarrow & S & Fe \\ o & & o & & - & + \\ & & & & 2 & 2 \\ Fe^{\circ} & - & 2e & \rightarrow & Fe^{2+} & \\ S^{\circ} & + & 2e & \rightarrow & S^{=} & \end{array}$$

Son reacciones de oxidación-reducción cuyas particularidades se estudiaran detalladamente más adelante.

2. Por el cambio energético las reacciones se clasifican en *exotérmicas* y *endotérmicas*. Son reacciones exotérmicas las que se realizan con desprendimiento de calor. Casi todas las combinaciones de los elementos y el oxígeno presentan esta característica:

$$\begin{array}{rcrcrcl} 4\ Al & + & 3O_2 & \rightarrow & 2Al_2O_3 & + & calor \\ C & + & O_2 & \rightarrow & CO_2 & + & calor \end{array}$$

Las reacciones endotérmicas se realizan con absorción de calor, por ejemplo la formación de ozono a partir del oxígeno.

$$3\ O_2 \rightarrow 2\ O_3 - calor$$

3. Si se consideran las agrupaciones de las sustancias iniciales y las resultantes pueden establecerse algunos tipos fundamentales.

a) La unión de varios elementos o compuestos para dar otro nuevo *único* se llama *combinación.*

$$\begin{array}{rcrcl} 3\ S & + & 2\ Al & \rightarrow & S_3\ Al_2 \\ 3\ Cl_2 & + & 2\ Fe & \rightarrow & 2\ Cl_3\ Fe \\ SO_3 & + & BaO & \rightarrow & SO_4\ Ba \end{array}$$

b) Si la transformación química de una sustancia da diversos productos se llama *descomposición.*

Por ejemplo: la calefacción del carbonato de zinc y del hidróxido férrico.

$$\begin{array}{rcrcrcl} CO_3\ Zn & + & calor & \rightarrow & CO_2 & + & ZnO \\ 2\ Fe\ (OH)_3 & + & calor & \rightarrow & Fe_2O_3 & + & 3\ H_2O \end{array}$$

c) Son reacciones de doble descomposición las que se realizan con intercambio de elementos entre las dos sustancias reaccionantes, dando lugar a la formación de dos nuevos compuestos.

$$\begin{aligned} ClH &+ NaOH \rightarrow ClNa + H_2O \\ Cl_2Ba &+ SO_4H_2 \rightarrow SO_4Ba + 2\,ClH \end{aligned}$$

d) Cuando en la transformación química se produce la liberación de un elemento o compuesto se dice que se ha producido un desplazamiento.

Así el zinc desplaza al hidrógeno del ácido sulfúrico

$$SO_4H_2 + Zn \rightarrow SO_4Zn + H_2$$

El hierro desplaza al cobre

$$SO_4Cu + Fe \rightarrow SO_4Fe + Cu$$

El ácido sulfúrico desplaza al ácido fluorhídrico del floruro cálcico

$$SO_4H_2 + F_2Ca \rightarrow SO_4Ca + 2\,FH$$

Velocidad en las transformaciones químicas. — Al combinarse los elementos y los compuestos se observa que varía la rapidez con que desaparecen los compuestos reaccionantes o aparecen los productos de la reacción.

Puede comprobarse observando las reacciones del sodio, o del hierro con el agua.

$$\begin{aligned} 2\,Na &+ 2\,H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2 \\ Fe &+ 2\,H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2 \end{aligned}$$

Mientras que un pedazo de sodio introducido dentro del agua desaparece en poco minutos desprendiéndose abundantes burbujas de gas hidrógeno, la reacción del hierro es muy lenta y transcurre bastante tiempo antes de que se perciba a simple vista cualquier alteración del metal.

Análogamente, si se exponen a la temperatura ambiente, en contacto con el oxígeno, sodio y azufre, se dice que el primero se combina más rápidamente porque se observa que al cabo de unos instantes ha perdido su brillo característico y se recubre de una capa de óxido, mientras el azufre permanece inalterado.

En el transcurso de las reacciones varían las cantidades de sustancias reaccionantes con respecto al tiempo. La velocidad de reacción se expresa como la cantidad de sustancia reaccionante transformada en la unidad de tiempo.

$$-\frac{\triangle c}{\triangle t} = v$$

Las cantidades se pueden expresar en mols-g o en atms.-g por unidad de volumen y el tiempo en segundos.

En el transcurso de la reacción irán desapareciendo las sustancias reaccionantes, lo que determinará que la velocidad de reacción vaya disminuyendo hasta llegar a anularse al desaparecer la sustancia.

Factores que influyen sobre la velocidad de una reacción. — Para que dos sustancias reaccionen sus partículas constituyentes (moléculas, átomos o iones) deben ponerse en contacto, es preciso que colisionen entre ellas.

Al chocar las partículas se produciría una reordenación entre los átomos constituyentes dando lugar a la combinación.

La experiencia muestra que el número de choques es muy elevado y por ello casi todas las reacciones deberían realizarse muy rápidamente. En realidad no ocurre así; algunas reacciones se realizan muy rápidamente y en otras la velocidad es mucho menor lo que constituye una prueba evidente de que no siempre que chocan las moléculas se produce reacción entre ellas.

Cuando la colisión entre las partículas, da lugar a la producción de reacción, al choque, se le llama *choque eficaz* se dice entonces que las partículas reaccionantes se hallan activadas. Se llaman moléculas activadas las que poseen un contenido energético superior al que posee el promedio de las moléculas o partículas reaccionantes.

Por lo tanto, para que dos sustancias se combinan es preciso que choquen sus moléculas y, además, que la colisión tenga lugar entre moléculas activadas.

Influirán favorablemente en la velocidad de reacción todos los factores que favorezcan los choques moleculares y la activación de las moléculas.

Los hechos experimentales muestran que los factores que influyen sobre la velocidad de reacción son:

1) Naturaleza de las sustancias reaccionantes
2) Estado de división
3) Temperatura
4) Concentración
5) Catálisis

que a continuación se estudian más detalladamente.

Naturaleza de las sustancias reaccionantes. — Al combinarse los cuerpos deberán romperse unos enlaces y producirse otros; la velocidad de reacción dependerá de que las sustancias que toman parte en el cambio químico puedan romper los enlaces antiguos y formarse de este modo las nuevas sustancias que aparezcan en la reacción.

Así al hallarse en contacto a la temperatura ambiente fluor e hidrógeno se combinan con gran rapidez, en tanto que el iodo y el hidrógeno apenas si lo hacen en estas condiciones.

Es decir que los elementos y compuestos poseen fuerzas específicas dependientes de su estructura atómica que determinan su tendencia a reaccionar.

Estado de división de los cuerpos reaccionantes. — Es condición indispensable, para que haya combinación, que las partículas de los reaccionantes entren en contacto, que haya choque molecular; por tanto cuanto más divididas se hallen las sustancias mayor será la posibilidad de realizarse el choque entre sus partículas.

El estado de máxima división de la materia es el gaseoso, en el que las moléculas se mueven libremente en el recipiente que las contiene y por ello será máxima la probabilidad de que haya choque entre las moléculas reaccionantes.

Las reacciones en estado gaseoso son muy rápidas; así se ve cuando se combinan el F_2 y el H_2 ó el H_2 y el O_2, o el Cl_2 y H_2.

$$\begin{aligned} F_2 &+ H_2 \rightarrow 2\ FH \\ Cl_2 &+ H_2 \rightarrow 2\ ClH \\ O_2 &+ 2H_2 \rightarrow 2H_2O \end{aligned}$$

En los tres casos la reacción es tan rápida y se desprende tal cantidad de calor instantáneamente que puede haber explosión.

En disolución las sustancias se hallan muy divididas. Los cuerpos disueltos se considera que están en forma molecular y por moverse libremente sus partículas en el seno de la disolución, podrán todas chocar fácilmente y reaccionar.

Así al mezclar una disolución de cloruro sódico y otra de nitrato de plata se observa inmediatamente la formación de un precipitado de cloruro de plata.

$$NO_3Ag + ClNa \rightarrow ClAg\downarrow + NO_3Na$$

Si las sustancias reaccionantes se hallan en estado sólido, sólo podrán entrar en contacto sus superficies y únicamente las moléculas situadas en ellas podrán reaccionar. La velocidad será proporcional a la superficie de contacto entre las dos fases.

Así si una barra de hierro se calienta en contacto con oxígeno sólo se oxida lentamente la superficie, pero si se calienta polvo de hierro en atmósfera de oxígeno la reacción es rápida y se produce luz debido a la mayor superficie de contacto.

Temperatura. — La observación experimental muestra que el aumento de temperatura se traduce en un aumento en la velocidad de reacción y que el descenso de aquélla determina que la velocidad disminuya.

El efecto producido por la variación de temperatura es específico para cada reacción, los mismos aumentos de temperatura no producen iguales variaciones de velocidad en reacciones distintas.

Sin embargo se puede admitir que, en general, *la velocidad de reacción se duplica al aumentar 10° C la temperatura.* Reacciones que son muy lentas a temperatura ambiente se transforman en instantáneas a temperaturas

más elevadas. Así por ejemplo, el carbono a temperatura ambiente reacciona muy lentamente con el O_2 pero a temperatura elevada la combinación es rápida.

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

El efecto producido por el aumento de temperatura se explica teniendo en cuenta que aumentará la velocidad de las moléculas y por lo tanto también el número de choques. Asimismo algunas moléculas adquirirán un contenido energético superior al promedio y se hallarán activadas, y por ello aumentará el número de choques eficaces.

Concentración. — Si una astilla en ignición se mantiene en el aire se va consumiendo muy lentamente, pero si se introduce en atmósfera de oxígeno se observa que arde rápidamente. La combustión se ha realizado con mayor rapidez en atmósfera de oxígeno puro que en el aire cuyo contenido en oxígeno es solamente 1/5 parte del total y puede deducirse que la velocidad ha sido proporcional a la concentración de oxígeno.

La influencia de la concentración en la velocidad de reacción viene regulada por la ley de Acción de Masas:

En toda reacción química la velocidad es directamente proporcional al producto de las concentraciones de las sustancias reaccionantes, elevadas a una potencia cuyo exponente es el coeficiente con el que figuran en la ecuación de reacción.

$$P Cl_3 + Cl_2 \rightleftarrows P Cl_5$$

las expresiones que indican las velocidades de reacción del primero y segundo miembro serán:

$$v_1 = k_1 \left[PCl_3\right] \left[Cl_2\right] \qquad v_2 = k_2 \left[PCl_5\right]$$

Los corchetes indican concentración, que se expresa en mol./l.

k_1 y k_2 son constantes características de la velocidad de la reacción que incluyen todos los efectos; el valor de k sólo varía con la temperatura.

Catálisis. — Algunas reacciones químicas se aceleran por medio de sustancias las cuales aparecen inalteradas al finalizar la reacción química. Reciben el nombre de *catalizadores* y el fenómeno producido *catálisis*.

El clorato potásico al ser calentado suavemente se funde y se descompone lentamente un poco por encima de su temperatura de fusión.

$$2 ClO_3K \rightarrow 2 ClK + 3 O_2$$

pero si se añade algo de bióxido de manganeso la descomposición de dicha sal se acelera apreciándose un desprendimiento más rápido de oxígeno. Al finalizar la reacción se ha descompuesto todo el clorato potásico pero el

bióxido añadido queda inalterado y su masa permanece invariable, el compuesto ha actuado de catalizador en la descomposición del clorato.

El agua oxigenada se descompone con cierta rapidez pero el desprendimiento de oxígeno no es perceptible a simple vista; si se le añade un cristalito de IK al agua oxigenada, esta reacción se hace tumultuosa.

$$2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2$$

La descomposición es catalizada por la presencia del ion yoduro I^-.

El catalizador no determina por sí solo que una reacción tenga o no lugar, sino que solamente produce el aumento de su velocidad. El empleo de los catalizadores tampoco será causa de que se obtenga más cantidad de sustancia sino que la misma cantidad se obtenga antes.

Las reacciones químicas que tienen lugar en los procesos vitales son catalizadas por sustancias que se llaman *enzimas* o *fermentos*. Por ejemplo, la hidrólisis de la urea es catalizada por el fermento ureasa

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \underset{\text{ureasa}}{\rightleftharpoons} CO_2 + 2\,NH_3$$

Reacciones irreversibles y reversibles. — Al poner en contacto algunas sustancias para que reaccionen se observa que las cantidades de las mismas van desapareciendo y la reacción perdura hasta que han desaparecido totalmente.

Por ejemplo. Al disolver un pedazo de zinc en ácido clorhídrico

$$2\,Cl\,H + Zn \rightarrow Cl_2\,Zn + H_2$$

en tanto quede ácido clorhídrico o zinc proseguirá la reacción. Los productos formados no reaccionan entre sí y a este tipo de reacciones se les llama *irreversibles*.

Hay otras reacciones químicas en las que las sustancias reaccionantes no se transforman completamente en los productos de reacción, por más que se prolongue el tiempo en que aquéllas se mantengan en contacto.

Si se calienta ioduro de hidrógeno a 350° C, comenzará a descomponerse según la ecuación

$$2\,IH \rightarrow I_2 + H_2 \qquad (1)$$

llegando un momento en el que en el recipiente habrá I_2 e H_2 pero también quedará IH manteniéndose constantes las cantidades de todos ellos, si la temperatura se mantiene constante, cualquiera que sea el tiempo que se tengan en presencia.

Análogamente si a 350° C se mezclan un mol I_2 y un mol de H_2 se formará IH, disminuyendo las cantidades de I_2 e H_2, alcanzándose un estado en que las concentraciones se mantienen constantes. Puede deducirse que en la descomposición del IH, los productos formados, I_2 y H_2, son capaces de

reaccionar entre sí para formar el producto inicial. Cuando los productos formados son capaces de reaccionar entre sí para regenerar los primitivos se dice que la reacción es *reversible* y se representará mediante dos flechas que indican que la reacción transcurre en ambos sentidos

$$I_2 + H_2 \rightleftharpoons 2\,IH$$

Equilibrio químico. — El estado alcanzado por una reacción reversible en el que las concentraciones permanecen invariables, cualquiera que sea el tiempo considerado, se llama *equilibrio químico*. Indica que se transforman el mismo número de mol-g de sustancia del primer miembro al segundo que de éste al primero.

El estado de equilibrio químico es dinámico, en él se han igualado las velocidades de reacción del primero y del segundo miembros. Se puede comprobar, añadiendo IH a la reacción (1) se verá que se forma más I_2 e H_2 o inversamente si se añade uno de éstos aumentará la cantidad de IH.

En dicho estado las velocidades de reacción del primero y segundo miembros son iguales y pueden calcularse para cualquier reacción mediante la ley de acción de las masas. La expresión matemática que defina el estado de equilibrio se obtiene igualando las ecuaciones de velocidad. Sea por ejemplo la reacción reversible

$$m\,A + n\,B \rightleftharpoons x\,C + y\,D$$

las expresiones de velocidad de ambos miembros serán

$$v_1 = k_1 [A]^m [B]^n \quad \text{y} \quad v_2 = k_2 [C]^x [D]^y$$

en el equilibrio, ambas velocidades son iguales

$$v_1 = v_2 \qquad k_1 [A]^m [B]^n = k_2 [C]^x [D]^y$$

$$\text{luego; } \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^x [D]^y}{[A]^m [B]^n} = K_c \text{ (constante de equilibrio)}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = K_c$$

es la constante de equilibrio para un sistema determinado a temperatura constante.

La constante de equilibrio es igual al producto de las concentraciones molares del segundo miembro divididas por las del primero, y elevadas a los exponentes que indican sus coeficientes en la reacción.

Aplicaciones. — El valor de K sólo varía con la temperatura, siendo independiente de los demás factores que afectan a la velocidad de reacción.

Si bien el valor de K permanece constante, el equilibrio puede desplazarse al variar las concentraciones de alguno de los reaccionantes o de los productos.

Si en la reacción en equilibrio

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3$$

aumentase la concentración de SO_2 aumentaría la velocidad de reacción del primer miembro, el sistema ya no se hallaría en equilibrio y se combinarían SO_2 y O_2 para formar SO_3; al ir disminuyendo la concentración añadida la velocidad iría disminuyendo. Inversamente al formarse SO_3 la velocidad del segundo miembro iría aumentando y tendería a descomponerse para dar SO_2 y O_2 con lo que se llegaría nuevamente a alcanzar el estado de equilibrio.

Si desapareciese el SO_3 a medida que se forma, la velocidad del segundo miembro sería prácticamente nula y el SO_2 y el O_2 deberían combinarse para formarlo.

El equilibrio se desplazaría hacia el segundo miembro.

Ley de Le Chatelier. — Es un principio general que incluye todos los efectos que pueden producirse por cualquier variación sobre un sistema en equilibrio, dice:

Si en un sistema en equilibrio se produce cualquier causa que tienda a modificarlo, el sistema evoluciona desplazándose el equilibrio para contrarestar el efecto modificador.

Por ejemplo la reacción

$$4\,ClH_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,Cl_{2(g)} + 2\,H_2O_{(g)} + \text{calor}$$

es reversible y exotérmica:

Si en el sistema en equilibrio se aumentan las concentraciones de ClH o de O_2 el equilibrio se desplazará hacia la derecha y si se aumentaran las de Cl_2 o de H_2O hacia la izquierda.

Para contrarrestar el aumento de temperatura el equilibrio del sistema se desplazará hacia la izquierda en cuyo sentido la reacción es endotérmica.

El aumento de presión se eliminaría disminuyendo el volumen y puesto que en el primer miembro hay cinco volúmenes y en el segundo cuatro volúmenes, el equilibrio se desplazará hacia el segundo miembro, cuando se produzca un aumento de presión.

Ejercicios

1. ¿Qué es una reacción química?
2. ¿Cómo se representa una transformación química?
3. ¿Qué son reacciones endotérmicas y exotérmicas? Ejemplos.

4. Escríbanse dos reacciones de combinación y dos de descomposición.
5. Formúlense dos ejemplos de reacción de doble descomposición.
6. ¿Cómo se demostraría que la combinación entre el sodio y el cloro se realiza más rápidamente que la que tiene lugar entre el hierro y el oxígeno?
7. ¿En qué caso sería mayor la velocidad de reacción: entre el cloruro sódico y el nitrato de plata sólidos o hallándose ambos en disolución?
8. ¿Qué influencia se manifestaría en la velocidad de la reacción entre 1 mol-g de nitrógeno y 3 mol-g de hidrógeno si se introdujesen 6 mol de hidrógeno o si se calentase la mezcla reaccionante, sabiendo que la combinación es exotérmica?
9. Escríbase la constante de equilibrio para una reacción reversible.
10. Descríbanse los cambios que tendrán lugar en el sistema

$$4\,ClH\,(g) + O_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,Cl_2\,(g) + 2\,H_2O\,(g) + \text{calor}$$

en caso de que:
a) se aumente la temperatura;
b) se aumente la concentración de oxígeno o la de cloro;
c) se aumente la presión o se disminuya;
d) se introduzca un catalizador.

11. ¿Qué pesos de azufre y de aluminio se precisan para la formación de 50 g de sulfuro alumínico?
12. ¿Qué volúmenes de cloro y de hidrógeno en las condiciones normales de presión y temperatura intervienen en la formación de 100 litros de cloruro de hidrógeno gaseoso (CN)?

7. AGUA

El agua en la Naturaleza. — Es probablemente el compuesto más importante de todos los conocidos. La mayor parte de los procesos químicos, tanto los que tienen lugar en la materia viva, animal o vegetal, como los que provocan alteraciones en la corteza terrestre, lo mismo que la obtención de muchos cuerpos, se realizan hallándose las sustancias disueltas en agua.

En la naturaleza se encuentra libre y combinada. Libre se presenta en los tres estados de la materia. El agua líquida constituye los océanos, mares, lagos y ríos; cubre casi los dos tercios de la superficie terrestre. En estado sólido constituye el hielo y se halla también en forma de vapor: nubes y humedad atmosférica.

El agua es parte constituyente de compuestos tales como los ácidos, bases, hidratos, etc., interviniendo en diversas formas.

Composición del agua y fórmula: Análisis y Síntesis. — Los antiguos griegos consideraron al agua como uno de los elementos, idea que persistió hasta que Cavendish haciendo arder hidrógeno en el aire observó la formación de agua y fue Lavoisier quien demostró que era un compuesto formado por hidrógeno y oxígeno.

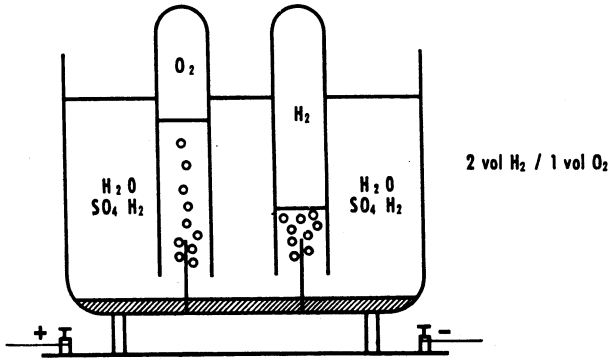


FIG. 38
Voltámetro

La fórmula del agua se puede establecer por análisis y por síntesis. La descomposición del agua acidulada con ácido sulfúrico, cuando pasa a su través la corriente eléctrica (Fig. 38), permite establecer que la relación en peso del H y O en el compuesto es de 2,016 g de hidrógeno por 16 g de oxígeno y que la relación volumétrica de combinación es de 2 volúmenes de hidrógeno y uno de oxígeno en las mismas condiciones de presión y temperatura. Se consigue la formación de agua introduciendo una mezcla de oxígeno e hidrógeno en el eudiómetro. Al hacer saltar la chispa eléctrica se produce contracción de volumen, asciende el nivel del mercurio en el interior del tubo y aparecen gotitas de agua (Fig. 39).

$$\begin{array}{lcll} 2\,H_2 & + & O_2 & \longrightarrow \quad 2\,H_2O \\ 2 \times 22{,}4\ l & & 22{,}4\ l & \\ 2 \times 2{,}016\ g & & 32\ g & \end{array}$$

Agua destilada. — El agua de procedencia ordinaria no es pura, contiene disueltas sales en proporciones variables, gases, materia orgánica e incluso microorganismos. El agua de lluvia recogida después de algún tiempo de lluvias continuadas, contiene todavía gases disueltos.

Para obtener agua pura se procede a la destilación de las aguas naturales en aparatos llamados alambiques (Fig. 40). La operación de destilación es la separación de un sólido de un líquido por ebullición. Para ello se calienta el agua natural hasta alcanzar el punto de ebullición.

Los gases disueltos en el agua O_2, N_2, CO_2 se habrán desprendido.

Como las sales disueltas en el agua no son volátiles, el vapor de agua obtenido se halla virtualmente libre de cualquier impureza salina. No obstante como el agua contiene gases disueltos, las primeras porciones del destilado los contienen, siendo preciso rechazarlas. Tampoco se recogen las porciones finales de la destilación que pueden contener amoníaco proceden-

FIG. 39
Eudiómetro

te de la materia orgánica que contenía el agua. Para destruir la materia orgánica se destila el agua en presencia de MnO_4K.

Es difícil mantener el agua destilada pura, porque, en primer lugar, va

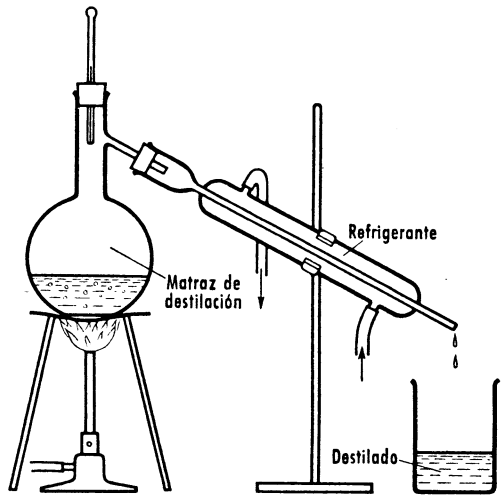


FIG. 40
Destilación de agua en el laboratorio

disolviendo lentamente a los componentes alcalinos del vidrio y, además, va absorbiendo gases.

El agua pura puede guardarse en recipientes de estaño o de cuarzo (silice pura). Para obtener agua destilada totalmente exenta de materias extrañas deben utilizarse aparatos fabricados con estos materiales. Para el trabajo químico corriente ya basta con el agua destilada en vidrio o en presencia de MnO_4K. Para la confección de disoluciones de sustancias inyectables es preciso emplear agua bidestilada.

Propiedades físicas. — A temperaturas comprendidas entre O° y 100° C, el agua pura se presenta en estado líquido. Es incolora, inodora, insípida y transparente. En grandes masas puede presentar ligera coloración azulada.

Cuando la temperatura del agua pura es de 4° C su densidad es máxima (Fig. 41), pero si la temperatura disminuye por debajo de este valor la

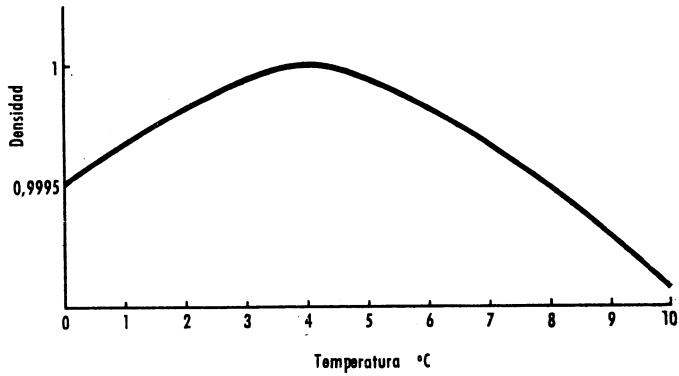


FIG. 41
Variación de la densidad del agua con la temperatura

densidad decrece. El valor de la densidad a 4°C se toma como densidad unidad para hallar la de otros cuerpos con relación al agua.

El que el agua tenga su máxima densidad a 4°C indica que si se enfría por debajo de esta temperatura su volumen aumentará, por lo tanto el hielo a 0°C tiene menor densidad que el agua a igual temperatura y flota sobre ella, esto impide que en lugares fríos se solidifique el agua del fondo de los océanos, lagos, etc. Formándose solamente hielo en la superficie de los mismos.

Al aumento de volumen del agua al solidificarse, por actuar a modo de cuña en las grietas de las rocas, se atribuye, en parte, la destrucción de las mismas. Así un recipiente lleno de agua, si está solidifica, puede llegar a resquebrajar sus paredes.

El agua posee una capacidad calorífica elevada, la cantidad de calor necesaria para elevar 1°C la temperatura de 1 g de agua, de 14.5 a 15'5°C, es una caloría, que es, por tanto, el calor específico del agua.

Los calores latentes de fusión (80 cal/g) y de vaporización (539,5 cal/g) son también muy elevados.

Estructura de la molécula del agua. — En la molécula de agua los átomos de H se hallan formando entre sí un ángulo de 104'5°. Los enlaces O-H son covalentes polares. El átomo de oxígeno atrae con mayor intensidad a los pares electrónicos compartidos y, se origina una molécula dipolar o *dipolo* (Fig. 42).

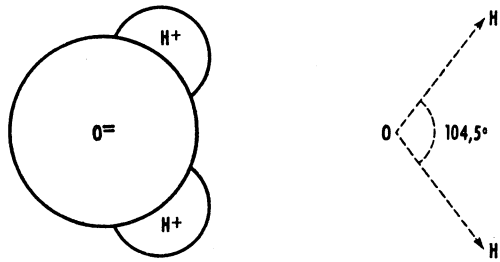


FIG. 42
Molécula dipolar del agua

La estructura dipolar de las moléculas de agua explica que tiendan a asociarse, atrayéndose y formando polímeros o moléculas gigantes. Efectivamente se ha comprobado que en el agua en estado sólido cada átomo de oxígeno se halla rodeado de 4 átomos de H, que se hallan dispuestos alrededor de aquél, como si ocupasen los vértices de un tetraedro regular (Fig. 43).

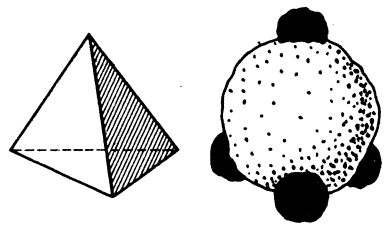


FIG. 43
Ordenación tetraédrica de los átomos de H alrededor del átomo de oxígeno

Solamente dos de estos cuatro átomos de hidrógeno pertenecen al oxígeno, los otros dos son de otras moléculas de agua. Así la molécula de hielo tiene una configuración espacial en la que se encuentran anillos constituidos por 6 moléculas de agua (macromoléculas) en forma de hexágono regular (Fig. 44) quedando pues un canalículo intermedio vacío, ello determina que al formarse el hielo disminuya la densidad del agua y que cuando se funda,

aumente la densidad porque, al romperse la ordenación, se acercan más las moléculas. Cuando aumenta la temperatura por encima de 4°C, las moléculas se repelen y vuelve a disminuir la densidad. La asociación molecular es también causa de los elevados calores de fusión y vaporización pues la energía calorífica debe emplearse en la separación de las macromoléculas.

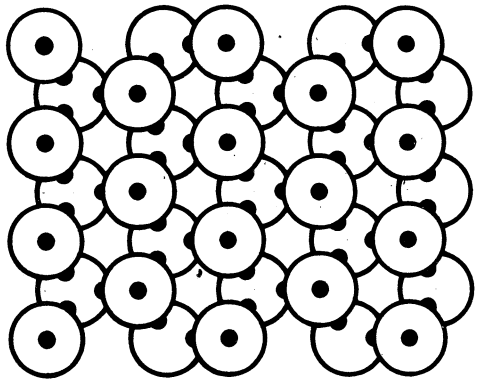


FIG. 44
Estructura del hielo

Consecuencias: acción disolvente del agua. — El agua es el disolvente de uso más general, no obstante hay muchas sustancias que son insolubles en ella.

La capacidad del agua como disolvente se debe también al carácter dipolar de su molécula, así para que un cuerpo se disuelva en agua, sus partículas (moléculas, o iones) deberán ser atraídas por las del agua con mayor intensidad que la que se atraen entre sí. Los compuestos cuyas moléculas sean covalentes no serán atraídos, o lo serán muy poco, por las moléculas del agua y por tanto no se disolverán en ella. Por ejemplo el O_2, H_2 y N_2 apenas se disuelven en el agua. Aquellos compuestos cuyas moléculas sean de estructura análoga a la de las moléculas de agua, se disolveran en ella, por ejemplo el NH_3, el CO_2, el SO_2, el alcohol, etc.

Los cristales iónicos se disolverán en general en agua, los iones y las moléculas polares de agua se atraerán intensamente. Si esta atracción es superior a las que experimentan los iones en la red del cristal éste se disolverá, si no, quedará en estado sólido (véase capítulo V).

El que el agua no sea conductora de la electricidad se debe asimismo a su estructura polar; si se introduce entre las placas de un condensador agua pura, se observa que no hay conducción de corriente eléctrica (Figura 45).

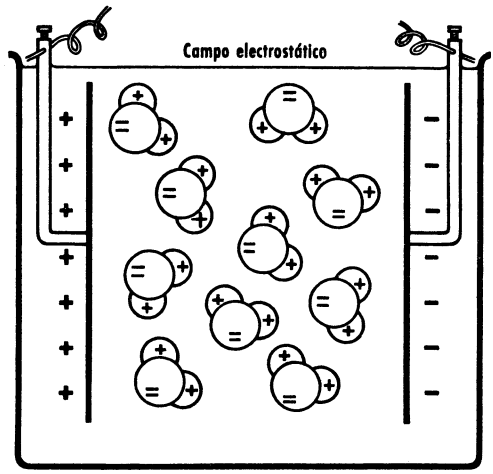


FIG. 45
Moléculas de agua *orientadas* en el campo eléctrico

Propiedades químicas. Descomposición del agua. — El agua se combina con los óxidos formando hidróxidos o bases.

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$
$$ZnO + H_2O \longrightarrow Zn(OH)_2$$

también reacciona con los anhídridos produciendo ácidos oxácidos.

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons SO_3H_2$$
$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons CO_3H_2$$

con los metales muy activos tales como el Na, K, etc., se descompone, ya en frío, produciendo hidróxidos e hidrógeno

$$2\,Na + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,NaOH + H_2$$
$$2\,K + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,KOH + H_2$$

Algunos metales menos activos, como el Fe, y otros, cuando se calientan hasta la temperatura del rojo también descomponen el agua.

$$3\,Fe\ (al\ rojo) + 4\,H_2O\ (vapor) \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4\,H_2$$

Al pasar vapor de agua sobre C, calentado al rojo, aquélla se descompone obteniéndose una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno llamada gas de agua.

$$C\ (al\ rojo) + H_2O\ (vapor) \longrightarrow CO + H_2$$

La reacción se aplica industrialmente para la obtención de H_2. Algunas sales pueden combinarse con el agua formando hidratos; por ejemplo SO_4Cu, $5H_2O$ ó $CO_3\,Na_2$, $10\,H_2O$ que se llaman respectivamente sulfato cúprico pentahidratado y carbonato sódico decahidratado.

La reacción de los compuestos con el agua se llama hidrólisis.

$$P\,Cl_3 + 3\,H_2O \longrightarrow PO_3H_3 + 3\,ClH$$

Aguas naturales. — Las aguas naturales, procedentes de ríos, lagos, mares, etc., poseen sales disueltas, en cantidades variables, las cuales es preciso eliminar según su proporción, para poderlas utilizar con destino al consumo o para fines industriales.

Las sales que el agua contiene en disolución son muy diversas, dependiendo de los terrenos por los que las aguas hayan transcurrido.

En general suelen ser sales cálcicas o magnésicas, en forma de cloruros o sulfatos, sales potásicas, etc.

Las aguas termales subterráneas que contienen cantidades elevadas de anhídrido carbónico, al atravesar terrenos calizos disuelven al carbonato cálcico formando bicarbonato según la reacción

$$CO_2 + H_2O + CO_3Ca \rightleftarrows (CO_3H)_2\,Ca$$

El bicarbonato cálcico permanece disuelto y si el manantial aflora a la superficie se desprende CO_2 volviendo a precipitar $CO_3\,Ca$, así se forman las estalactitas y estalagmitas.

Según las sales que predominan, las aguas reciben distintos nombres: aguas selenitosas (SO_4Ca), aguas ferruginosas (sales férricas), aguas sulfurosas en las que existe en disolución ácido sulfhídrico, aguas radiactivas que acusan la presencia de elementos radiactivos. Muchas de las aguas naturales poseen propiedades medicinales debidas a las sales que mantienen disueltas y reciben el nombre general de aguas minero-medicinales.

Dureza temporal y dureza permanente. — Cuando el contenido en sales es muy elevado el agua no puede utilizarse para el consumo humano, para el riego o la industria. En este último caso el agua con la que se alimentan las calderas va depositando sales sobre las paredes de las mismas formando una costra o capa que impide se transmita el calor adecuadamente.

El contenido en sales de un agua se llama dureza la cual puede ser *temporal* o *permanente*.

La dureza temporal de un agua es la debida al bicarbonato cálcico en disolución y puede eliminarse por ebullición, precipitando entonces carbonato cálcico.

La dureza permanente es la debida a las sales disueltas, que no pueden eliminarse hirviendo el agua.

La dureza del agua se expresa en grados alemanes de dureza (1 grado alemán de dureza equivale a 1 g de CaO en 100.000 cm^3 de agua).

Se puede distinguir si un agua es dura porque con ella el jabón no forma espuma, sino grumos.

Las aguas blandas poseen un contenido bajo en sales y forman abundante espuma con el jabón.

La determinación de la dureza del agua se realiza con una disolución de oleato sódico (véase jabones).

Depuración de aguas. — La depuración del agua natural abarca tres aspectos:

1.º Eliminación de materias sólidas suspendidas.
2.º Eliminación de las sales disueltas.
3.º Depuración bacteriológica.

La eliminación de materias sólidas en suspensión, tal como arrastran las aguas de los ríos, se realiza por filtrado del agua.

La operación de filtración consiste en separar los sólidos haciendo pasar el agua a través de un medio poroso que los retenga. Dado que el consumo de agua es muy elevado las cantidades de agua que deben filtrarse son grandes y se dispone de instalaciones especiales, tales como lechos de arena (Fig. 46).

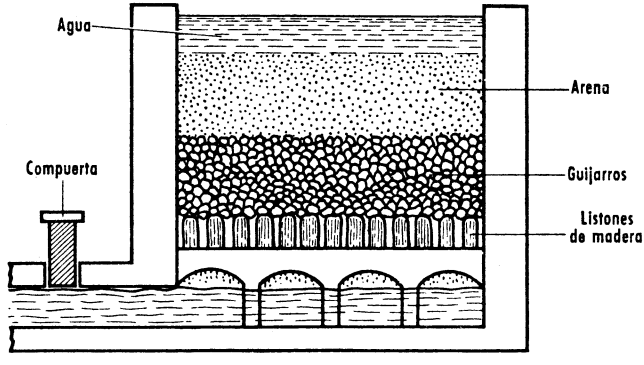


FIG. 46
Filtro de arena y grava

Cuando las partículas sólidas suspendidas son de tamaño muy pequeño, por ejemplo el limo del agua, se utilizan filtros de porcelana sin vidriar (Fig. 47).

La depuración bacteriológica de las aguas se realiza mediante sustancias altamente tóxicas que poseen un poder destructor de los microorganismos patógenos. Por utilizarse en cantidades pequeñas no perjudican al que consume el agua. Esta depuración puede hacerse mediante ozono o por adición de pequeñas cantidades de cloro. Para eliminar microorganismos y bacterias basta con la ebullición prolongada del agua.

Mucho más difícil es la eliminación de la dureza permanente que puede realizarse por adición de sustancias que precipiten las sales tal como por ejemplo, el CO_3Na_2 que precipita las sales de calcio, o mediante fosfatos.

$$CO_3Na_2 + Cl_2Ca \longrightarrow CO_3Ca\downarrow + 2\,ClNa$$

En la actualidad la eliminación completa de las sales puede realizarse por medio de silicatos y de resinas adecuadas.

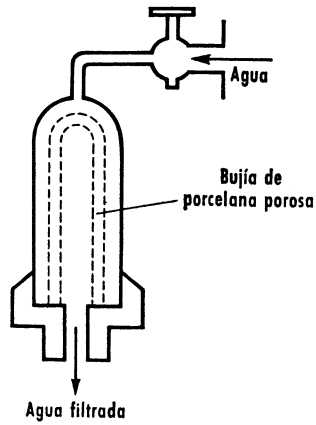


FIG. 47
Filtro de porcelana

Agua potable. — Es el agua que ha sido depurada de modo que su dureza esté por debajo de los límites prescritos; no contiene impurezas sólidas y ha sido depurada bacteriológicamente. Su aspecto es transparente e incoloro y no posee olor o sabor desagradable.

Agua pesada. — Uno de los isótopos del hidrógeno es el Deuterio (^2_1H), El agua formada por el Deuterio y el oxígeno se llama *agua pesada* a veces se representa por D_2O.

Sus propiedades físicas son algo diferentes que las del agua ordinaria; así hierve a mayor temperatura (101,42° C) y congela a temperatura inferior (— 3.82°C). La solubilidad de las sales es menor en el agua pesada que en el agua ordinaria. No es asimilable por los organismos vivos, en ella no germinan las semillas.

Su principal aplicación por el momento es como moderador de neutrones en los procesos de fisión nuclear.

Ejercicios

1. ¿Cómo se demuestra que la fórmula del agua es H_2O?
2. ¿Qué debe hacerse para obtener agua pura?
3. Definir los términos dureza temporal y permanente; agua potable, agua natural.
4. Descríbanse las manipulaciones necesarias para transformar el agua de un río en un líquido apto para ser suministrado a una ciudad.
5. Qué variaciones experimenta la densidad del agua pura y cuáles son las consecuencias de las mismas?
6. Explíquese la estructura de la molécula del agua y dibújese su estructura electrónica.
7. ¿Qué es un dipolo?
8. ¿Por qué se asocian las moléculas de agua?
9. Relaciónese la estructura del agua y su actuación como disolvente del cloruro sódico.
10. ¿Puede disolver el agua al petróleo?
11. ¿Cuántos gramos de agua hay en 15,8 g de SO_4Cu, 5 H_2O?
12. ¿Qué volumen de gases medidos en condiciones normales se obtendrán al reaccionar 100 kg de carbón con vapor de agua?
13. ¿Cuántos gramos de sodio se necesitan para descomponer 25 g de agua? ¿Qué volumen de H_2 medido a 15° C y 1 at. se obtendría?

8. DISOLUCIONES. PRESIÓN OSMÓTICA

Concepto de disolución. — Si en un vaso con agua se suspende un cristal de sal gema dejándose durante bastante tiempo se observará que el cristal va disminuyendo de tamaño y el agua adquiere sabor salado, que es más intenso en las proximidades del cristal. Finalmente puede ocurrir que el cristal desaparezca y el sabor salado sea uniforme en toda la masa de agua.

Un fenómeno análogo ocurriría si se pusiesen en contacto los vapores rojizos de Br_2 con el aire, se observaría cómo al cabo de poco tiempo todo el recipiente presentará el color de dichos vapores. Al hacer burbujear gas carbónico por agua destilada se podrá comprobar que el agua adquiere sabor ácido, debido a que parte del gas ha quedado retenido en ella.

Los ejemplos expuestos poseen algunas características comunes: en los tres casos las moléculas o iones del cuerpo (la sal, el Br_2 y el CO_2) se han difundido en el seno del otro (el agua y el aire) dando un conjunto homogéneo en el que no se perciben a simple vista los cuerpos integrantes.

La difusión de un cuerpo en el seno de otro para dar un conjunto homogéneo se llama *disolución*.

El cuerpo que se difunde se llama *soluto*, el medio en el que se realiza la difusión recibe el nombre de *disolvente*. El soluto se halla en cantidad menor que el disolvente.

Las disoluciones pueden considerarse como mezclas homogéneas de dos o más cuerpos, separándose en algunos aspectos de las mezclas típicas. En estas últimas las propiedades de los componentes se mantienen invariables,

pero en las disoluciones al hallarse tan íntimamente interpuestas las moléculas de los componentes se influyen mutuamente de modo que las propiedades de la disolución dependen del número de moléculas de soluto y disolvente.

Tipos de disoluciones. – Puesto que la materia existe en los tres estados de agregación, *sólido, líquido* y *gaseoso*, cualquier mezcla homogénea de dos sustancias, cualquiera que sea el estado en que se hallen, podrá considerarse como una disolución.

Habrá mezclas de gases en gases, ya que éstos son miscibles en todas las proporciones, dando un todo homogéneo en el que se mueven las partículas gaseosas en todas las direcciones, como si fuese un solo gas. Ejemplo el aire, el O_2 se halla difundido en el seno del N_2 que es el disolvente.

En las disoluciones en estado líquido el disolvente es un líquido en el que se difunden ya sea un sólido, otro líquido o un gas. Las moléculas del soluto se mueven en el seno de la disolución. Ejemplo azúcar en agua, oxígeno en agua, alcohol en agua.

Finalmente se conocen también disoluciones sólidas que son las que, hallándose en estado sólido ambos componentes, uno se halla difundido en el seno de otro. Por ejemplo algunos aceros contienen carbono disuelto en el hierro. Este tipo de disoluciones lo forman algunas aleaciones.

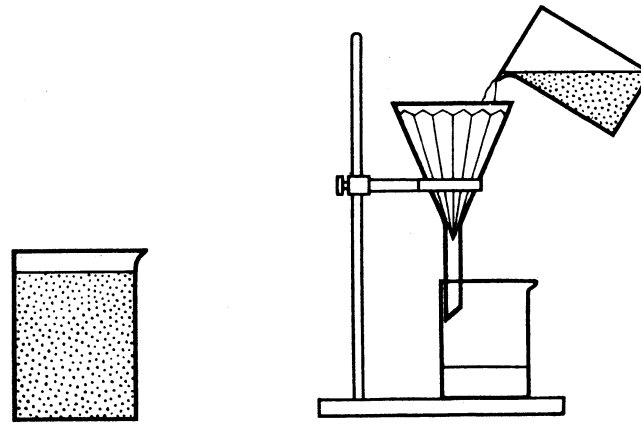
El estudio que se realiza a continuación se limitará al de las disoluciones de sólidos, gases o líquidos en otros líquidos.

La importancia de las mismas se pone de manifiesto en el hecho de que mediante disoluciones líquidas se realiza la alimentación celular tanto en las plantas como en los animales. La mayor parte de las reacciones químicas también se realizan en disolución

Clasificación de las disoluciones por el tamaño de las partículas. – El agua de río se halla turbia en general. Si se llena una probeta con ella, se observará en primer lugar que el aspecto no es homogéneo, a simple vista se distinguen algunas partículas; dejada en reposo al cabo del tiempo se comprueba que se van depositando las partículas en suspensión y el agua queda transparente. El tiempo que tardarán en depositarse las partículas dependerá del tamaño de las mismas. Si en lugar de dejar en reposo el agua turbia se filtrase, con papel de filtro, quedarían retenidas las partículas en el filtro y también se obtendría agua clara (Fig. 48).

Las disoluciones descritas se llaman *suspensiones* poseen las propiedades siguientes: las partículas del soluto son visibles a simple vista, de tamaño superior a 0,1 μ y se separan por sedimentación o filtración.

Cuando se disuelve clara de huevo en agua, agitando fuertemente, queda una disolución transparente a simple vista, en la que no se distinguen las partículas de la sustancia disuelta. Independientemente del tiempo que permanezca en reposo la disolución las partículas del soluto no se depositarán y tampoco se conseguiría la separación filtrando la disolución a través de



a b

FIG. 48

a — Suspensión b — Filtración de la suspensión

papel de filtro corriente. Si la disolución de clara de huevo se iluminase lateralmente, el camino recorrido por el haz luminoso en la disolución sería visible (Efecto de Tyndall) y así mismo se podrían retener las partículas disueltas filtrando la disolución con una bujía de porcelana de poro muy fino *(ultrafiltro)*. El tamaño de las partículas es aquí menor que en las suspensiones oscilando de 0,1 a 0,001 μ (Fig. 49). Estas disoluciones se llaman *disoluciones coloidales*.

El tamaño de las partículas del soluto en las disoluciones verdaderas es inferior a 0.001 μ, sus partículas no son visibles por ningún medio ni son separables por filtración.

Cuando el cuerpo que se halla disperso es un líquido, la difusión es una *emulsión*, como por ejemplo la que se forma al agitar aceite de oliva en

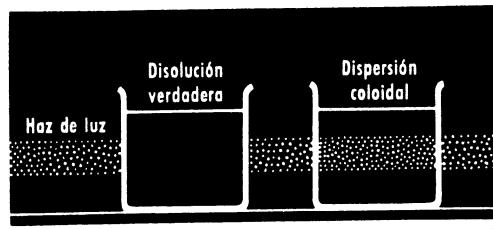


FIG. 49

Efecto Tyndall

agua; las gotitas de aceite finamente divididas comunican al conjunto un aspecto lechoso. A veces al dejar en reposo la emulsión se separa en dos capas y se asemeja a una suspensión. En otros casos no hay separación al menos durante bastante tiempo y entonces se parece a una disolución coloidal.

Concentración. Expresión de la misma. — La concentración de una disolución es la cantidad de soluto existente en una cantidad de disolvente o disolución.

Con respecto a la concentración, la disolución puede ser concentrada, cuando la cantidad de soluto sea grande con respecto a la de disolvente, y diluida, si el soluto se halla en pequeña cantidad.

La concentración puede expresarse corrientemente en *tanto por ciento en peso*. Expresa los gramos de soluto existentes en 100 g de disolución.

El % en peso de Cl Na en una disolución que contenga 25 g de la sal disueltos en 100 g de agua será:

$$\frac{25 \text{ g Cl Na}}{125 \text{ g disolución}} \times 100 \text{ g disolución} = 20 \text{ g ClNa}$$

Molaridad: la molaridad de una disolución es el número de mol-g del soluto disueltos en 1 l. de disolución. Se representa por M.

Así la disolución Molar (1 M) contiene un mol-g disuelto en el agua suficiente para que el conjunto ocupe un litro de disolución. Ejemplo: ¿Cuántos gr. de ClK hay disueltos en 5 l de disolución 2 M?

$$5 \text{ l} \times 2 \text{ mol-g/l} = 10 \text{ mol-g}$$

$$10 \text{ mol-g} \times 74{,}46 \text{ g KCl/1 mol-g ClK} = 744{,}6 \text{ g KCl}$$

Molalidad: es el número de moles de soluto disueltos en 1 kg de disolvente. Se representa por *m*. Por ejemplo, si una disolución de ClNa es 6 m, se indica que se han disuelto seis moles de la sal en 1 kg de agua.

Peso equivalente y normalidad. — Para establecer el concepto de normalidad se precisa definir el concepto de peso equivalente:

El peso equivalente de un elemento o compuesto es la cantidad en g que equivale a 1.008 g de hidrógeno, es decir, que puede reaccionar o sustituir a dicha cantidad de hidrógeno. A esta cantidad se le llama *equivalente gramo*.

Para hallar el peso equivalente de un elemento o compuesto se divide el peso atómico o molecular por la valencia.

Si se trata de hidróxidos, la valencia será igual al número de grupos hidroxilo y si de ácidos al número de hidrógenos sustituibles.

Así, por ejemplo, los pesos equivalentes de NaOH, $Ca(OH)_2$ y $Fe(OH)_3$ se hallarán:

$$\text{Peso equivalente Na OH} = \frac{40}{1} \qquad Na^+ \quad OH^-$$

$$\text{Peso equivalente } Ca(OH)_2 = \frac{76}{2} \qquad Ca^{2+} \quad 2\,OH^-$$

$$\text{Peso equivalente Fe } (OH)_3 = \frac{107}{3} \qquad Fe^{3+} \quad 3\,OH^-$$

y los de los ácidos NO_3H; SO_4H_2 y PO_4H_3

$$\text{Peso equivalente } NO_3H = \frac{63}{1} \qquad NO_3^- \quad H^+$$

$$\text{Peso equivalente } SO_4H_2 = \frac{98}{2} \qquad SO_4^{=} \quad 2\,H^+$$

$$\text{Peso equivalente } PO_4H_3 = \frac{98}{3} \qquad PO_4^{\equiv} \quad 3\,H^+$$

En el caso de las sales se dividen los pesos moleculares por las valencias que poseen los iones que constituyen los compuestos.

Los pesos equivalentes del SO_4Na_2, PO_4Na_3 y Cl_2Ca se hallarán

$$\text{Peso equivalente } SO_4Na_2 = \frac{142.04}{2} \qquad SO_4^{=} \quad 2\,Na^+$$

$$\text{Peso equivalente } Cl_2Ca = \frac{111}{2} \qquad 2\,Cl^- \quad Ca^{2+}$$

$$\text{Peso equivalente } PO_4Na_3 = \frac{163{,}94}{3} \qquad PO_4^{\equiv} \quad 3\,Na^+$$

De la definición de peso equivalente se deduce que las sustancias reaccionarán en la misma proporción en peso que se hallan sus pesos equivalentes.

Normalidad: Es el número de pesos equivalentes o equivalentes gramo disueltos en un litro de disolución. Se representa por *N*. Una disolución normal (1 N) contendrá disuelto 1 peso eq. en 1 l; una 3 N, 3 pesos eq. en 1 l, etc.

Ejemplo: ¿Qué peso de ácido SO_4H_2 puro hay disuelto en 6 l de disolución 0,2 N del ácido?

1 l de dis. 0,2 N contiene 0,2 eqs, SO_4H_2

6 l × 0,2 eqs SO_4H_2/1. = 1,2 eq. SO_4H_2

El peso equivalente del SO_4H_2 es $\frac{98}{2} = 49$

1,2 eq. SO_4H_2 × 49 g/ eq. SO_4H_2 = 58,8 g SO_4H_2

Ejemplo: ¿Qué volumen de disolución 0,5 N se puede obtener con 30 g de ácido clorhídrico puro?

$$\text{El peso eq. del ClH} = \frac{36{,}46}{1} = 36{,}46\ \text{g}$$

$$\text{Luego 30 g. transformados en eqs. son } \frac{30\ \text{g ClH}}{36{,}46\ \text{g ClH}}$$

$$\frac{}{1\ \text{eq-g de ClH}}$$

La disolución 0,5 N contiene 0,5 eq-g de ClH/1 l, luego

$$\frac{\dfrac{30}{36{,}46}\ \text{eq-g ClH}}{\dfrac{0{,}5\ \text{eq-g ClH}}{1\ \text{l}}} = 1{,}64\ \text{l}$$

Proceso de disolución. Factores que influyen en su velocidad. — Al introducir un cuerpo sólido en el seno de un líquido, agua por ejemplo, los cristales del sólido quedan rodeados por las moléculas del disolvente.

Las moléculas o iones que constituyen los cristales del sólido o son polares, en el primer caso, o poseen cargas eléctricas individuales, como es el caso de los iones, por ello las moléculas de agua que tienen carácter de dipolo se orientan hacia las partículas mencionadas y las atraen, separándolas de la masa del sólido cristalino (fig. 50).

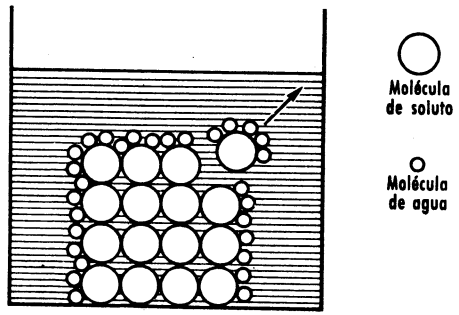


FIG. 50
Proceso de disolución

La velocidad de disolución de un cuerpo en el disolvente se halla determinado por diversos factores.

En primer lugar influye la superficie de contacto entre el sólido y el líquido; cuanto mayor sea aquélla mayor número de partículas de la superficie del sólido pueden ponerse en contacto con el líquido, por ello cuan-

to mayor sea el *estado de división* de la sustancia con mayor rapidez se disolverá el cuerpo.

La *temperatura* será otro de los factores determinantes de la velocidad de disolución, puesto que cuanto más elevada sea aquélla tanto mayor será la energía de las moléculas en el sólido y mayor la tendencia a abandonar su superficie. Favorece además la temperatura el movimiento de las moléculas en el seno de la disolución y por ello su difusión.

A medida que el cuerpo se va disolviendo se formará a su alrededor una capa de disolución muy concentrada, si se agita la disolución se conseguirá la separación de esta capa de la superficie del sólido y nuevas cantidades de disolvente puro se pondrán en contacto con el sólido, la *agitación* de la disolución favorecerá así la velocidad de disolución (fig. 51).

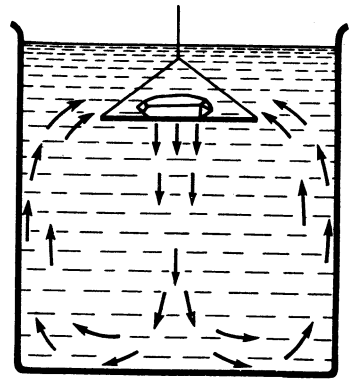


FIG. 51
Circulación del disolvente

Disolución saturada. — Al añadir cantidades de soluto a un disolvente, se llega a un estado tal en el que se observa que cesa la disolución de soluto añadido; éste queda en el fondo del recipiente y por más que se agite la disolución no se observa que varíe la cantidad de soluto que queda en el fondo del vaso, en tanto que la temperatura de la disolución se mantenga constante. Se dice que la disolución se halla *saturada*. Una disolución saturada es aquella en que se encuentran en equilibrio el soluto en estado sólido y la disolución.

Es un estado de equilibrio dinámico realizándose un intercambio entre las partículas del soluto en la disolución y del soluto en estado sólido; el número de partículas que abandonan el cristal y pasan a la disolución es el mismo que pasa de la disolución al cristal.

Puede comprobarse este extremo introduciendo un cristal de SO_4Cu, $5H_2O$ de caras irregulares, que se ha pesado previamente, en una disolución saturada de la sal. Al cabo de cierto tiempo, se verá que las caras del cristal

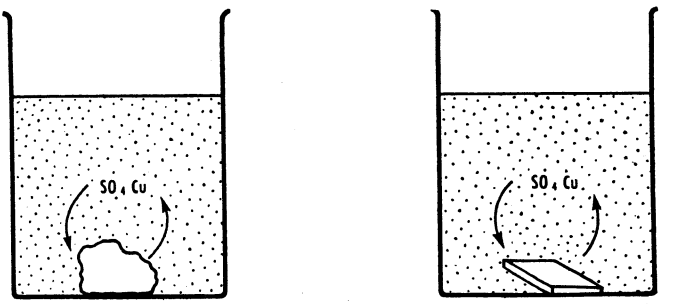


FIG. 52
Disolución saturada de sulfato cúprico

han adoptado la forma regular de cristalización y que el peso ha permanecido invariable (fig. 52).

Solubilidad. Curvas de solubilidad. Sobresaturación. — La cantidad de soluto contenido en una cantidad de disolución saturada de un cuerpo es la *solubilidad* de la sustancia.

La solubilidad de los cuerpos varía con la temperatura, y en general es mayor a temperaturas elevadas. La representación gráfica de la solubilidad se realiza mediante las curvas de solubilidad que muestran en ordenadas las cantidades de soluto contenidas en la disolución saturada, expresadas en gramos de soluto en 100 g de disolvente y en abscisas las temperaturas en °C (fig. 53).

Si se enfría una disolución saturada la solubilidad disminuye y por tanto el exceso de soluto debe separarse de la disolución en forma de cristales.

Ocurre, a veces, que al enfriar una disolución saturada el soluto disuelto no cristaliza, permaneciendo en disolución.

La disolución contiene, en estas condiciones, mayor cantidad de soluto que la que le corresponde a dicha temperatura, se considera que está *sobresaturada.*

Las disoluciones sobresaturadas se hallan en estado inestable; cualquier alteración brusca de las condiciones provocará la cristalización del exceso de soluto; por ejemplo, la agitación intensa de la disolución y la adición de un cristalito del compuesto, etc.

Disoluciones de gases en líquidos. — Si en un recipiente se calienta agua se observa que al comenzar la calefacción se produce un ligero desprendimiento de burbujas; es debido a que el aire (O_2 y N_2) que permanecía en disolución se va desprendiendo. A medida que aumenta la temperatura la solubilidad del gas disminuye.

De todos es conocido lo que ocurre con las bebidas carbónicas que contienen gas carbónico disuelto a presión. Si se vierte agua de Seltz en un vaso se observa abundante desprendimiento de burbujas; la presión del

anhídrido carbónico en la atmósfera es menor que la que había en el recipiente y aquél se desprende.

Se puede decir por tanto, que la solubilidad de los gases en los líquidos es *inversamente* proporcional a la temperatura y *directamente* proporcional a la presión (Ley de Henry).

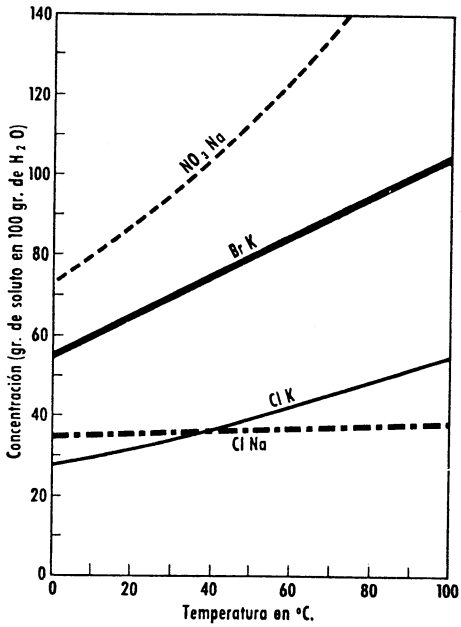


FIG. 53
Curvas de solubilidad

Propiedades de las disoluciones. Presión de vapor en los líquidos. — Las propiedades de las disoluciones varían respecto a las del disolvente, tanto por la naturaleza del soluto como por el número de moléculas del mismo.

A la naturaleza del soluto se deben el color, olor, sabor y la conductividad eléctrica de las disoluciones.

El número de moléculas provoca vàriación en los puntos de ebullición y de congelación de las disoluciones, motivada por la variación de la presión de vapor de la disolución, con respecto a la que tenía el disolvente puro.

Las moléculas de un líquido situadas en la superficie libre tienden a abandonarlo, pero sólo podrán hacerlo aquellas que posean una energía adecuada que les permita vencer la atracción del resto de las moléculas.

El paso de líquido a vapor en la superficie libre del líquido se llama evaporación.

Si se coloca un recipiente conteniendo líquido en una campana cerrada, conectada con un manómetro, el líquido se irá evaporando y las moléculas del mismo contenidas en la campana ejercerán una presión que será acusada por el manómetro. Llegará un momento en que tantas moléculas de líquido pasan al estado de vapor como moléculas de vapor pasan al líquido; se habrá establecido un equilibrio y la atmósfera de la campana estará saturada de vapor a la temperatura a que se realiza el experimento. La presión medida en el manómetro es la ejercida por el vapor del líquido (fig. 54).

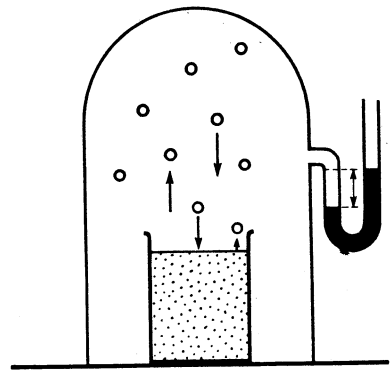


FIG. 54
Presión de vapor de un líquido

La presión de vapor de un líquido aumenta con la temperatura y es máxima en el punto de ebullición del líquido, en el cual es igual a la presión atmosférica.

Ley de Raoult. — Si se considera la disolución de un soluto no volátil en el seno de un disolvente, admitiendo que no se ejercen acciones entre las moléculas del soluto y del disolvente puede deducirse que la presión de vapor en la disolución de un soluto no volátil será siempre menor que la del disolvente puro. Efectivamente, en este último las moléculas podrán abandonar su superficie por cualquier punto, pero en la disolución algunos puntos de aquélla se hallarán ocupados (fig. 55) por moléculas de soluto no volátil, y habrá por tanto, menos lugares aptos para producirse la evaporación. Como la presión es la fuerza del vapor ejercida por unidad de superficie ($p = \frac{F}{S}$); en la unidad de superficie de la disolución se evaporan menos moléculas de líquido y la presión de vapor será menor. Cuanto más concentrada sea la disolución, menor será la presión de vapor.

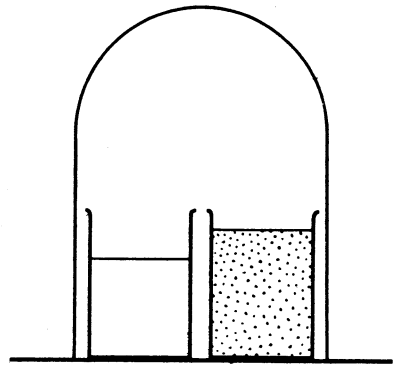


FIG. 55
Comparación de la mayor facilidad de evaporación en el agua pura que en disolución

La ley de Raoult dice: *la presión de vapor del disolvente en una disolución, es proporcional al producto de la presión de vapor del disolvente puro por su fracción molar.*

$$p = p_o \frac{n_d}{n_d + n_s}$$

p_o = presión de vapor disolvente puro
n_d = n.° mol-g de disolvente
n_s = n.° mol-g de soluto
$\frac{n_d}{n_d + n_s}$ = fracción molar disolvente

sólo serán $p = p_o$ cuando $\frac{n_d}{n_d + n_s} = 1$ y esto sólo puede ocurrir si $n_s = 0$, es decir cuando no haya nada disuelto.

Crioscopia y ebulloscopia. — Un líquido alcanza su punto de ebullición cuando su presión de vapor es igual a la presión atmosférica y congela cuando el líquido y el sólido tienen igual presión de vapor.

Según la ley de Raoult cualquier disolución de un soluto no volátil poseerá menor presión de vapor que un disolvente puro. En el gráfico (fig. 56) se representan las curvas de presión de vapor en función de la temperatura de un disolvente y de una disolución.

En el gráfico se observa que cuando el disolvente ha alcanzado la temperatura Te (pto. eb. disolvente), la presión de vapor iguala a la presión atmosférica, la de la disolución es inferior y debe por tanto calentarse para que alcance la temperatura T_e' (punto de ebullición de la disolución), a la cual su presión de vapor iguala a la presión atmosférica. Por tanto cualquier

disolución de un soluto no volátil, hierve a mayor temperatura que el disolvente puro.

Análogamente el disolvente congela a T_c (pto. congelación), a esta temperatura la presión de vapor de la disolución no es igual a la del disolvente puro y no se producirá su congelación, ésta se producirá en T_c', en donde se igualan las presiones de vapor del disolvente puro en estado sólido y la disolución (T_c' es menor que T_c). Cualquier disolución de un soluto no volátil congelará a menor temperatura que el disolvente puro.

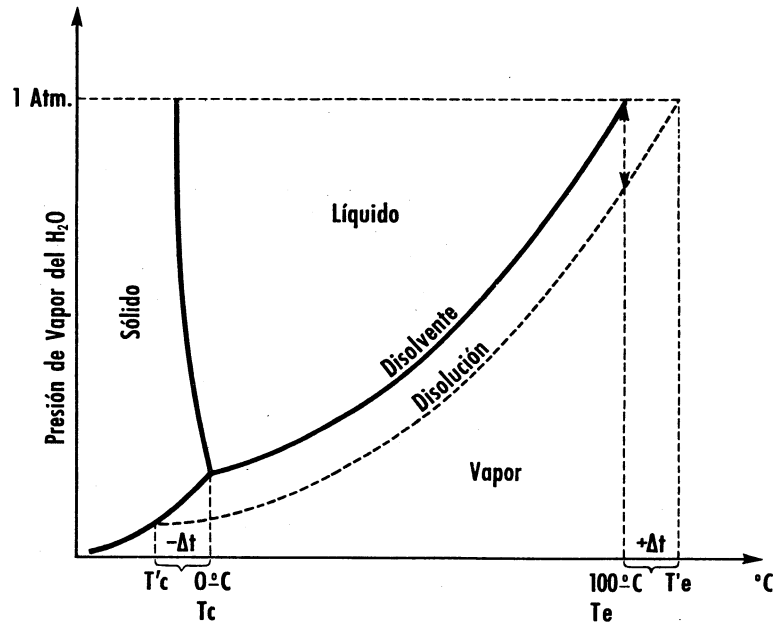


FIG. 56
Variación de los puntos de ebullición y congelación de las disoluciones

Los aumentos del punto de ebullición se llaman ascensos ebulloscópicos y los descensos del punto de congelación descensos crioscópicos; ambos son proporcionales a la concentración del soluto expresándose en función de las constantes crioscópicas o ebulloscópicas.

Se llama *constante ebulloscópica molal* al aumento que experimenta el punto de ebullición de una disolución, que contenga 1 mol-g de soluto disuelto en 1 kg de disolvente, con respecto al punto de ebullición del disolvente puro.

La *constante crioscópica molal* es el descenso que experimenta el punto de congelación de una disolución, que contiene un mol de soluto disuelto en 1 kg de disolvente, con respecto al disolvente puro. Estos valores son

propios de cada disolvente y son independientes de la naturaleza del soluto. El valor de K eb. del agua es + 0,52° C y el de la K crios. = — 1,85° C.

El cálculo de los aumentos o descensos crioscópicos es igual

$$\Delta t = K.c$$

K = constante crioscópica o ebulloscópica
c = concentración molal del soluto

en forma explícita

$$\Delta t = K \frac{a}{P_m} \times \frac{1000}{b}$$

a = g, soluto
b = g, disolvente
Pm = peso molecular del soluto
k = constante crioscópica o ebulloscópica en valor absoluto

conocido el valor de los Δt se puede calcular los puntos de ebullición o de congelación.

Pto. eb. disolución = Pto. eb. disolvente + Δt
Pto. cong. disolución = Pto. cong. disolvente — Δt

Peso molecular por crioscopia y ebulloscopia. — Cuando una sustancia no es volátil y es soluble en un disolvente determinado, puede hallarse su peso molecular determinando experimentalmente los aumentos ebulloscópicos o descensos crioscópicos producidos por un peso de sustancia. Sustituyendo valores en la ecuación se puede obtener el peso buscado. Ejemplo: La disolución de 5 g de glucosa en 60 g de agua hierve a 100,24° C. ¿Cuál es el peso molecular de la glucosa?

$$\Delta t = 100{,}24 - 100 = 0{,}24\ ^\circ C$$

$$P_m = \frac{0{,}52 \times 5 \times 1000}{0{,}24 \times 60} = 180$$

Presión osmótica y ósmosis. — Se ha considerado anteriormente que las moléculas del soluto se encuentran en el seno de la disolución como si se hallasen en estado gaseoso, es decir se mueven libremente en todas las direcciones en virtud de la energía cinética que poseen, por ello chocaran sobre las paredes del recipiente que las contiene y ejercerán una fuerza que, si se mide por unidad de superficie, será una presión. Esta presión se llama *presión osmótica*, es la ejercida por las moléculas del soluto en el seno de la disolución y equivale a la que ejercería el mismo número de partículas si el soluto se hallase en estado gaseoso, ocupando igual volumen a la misma temperatura.

La presión osmótica es la causa de la ósmosis, que se define como: *la*

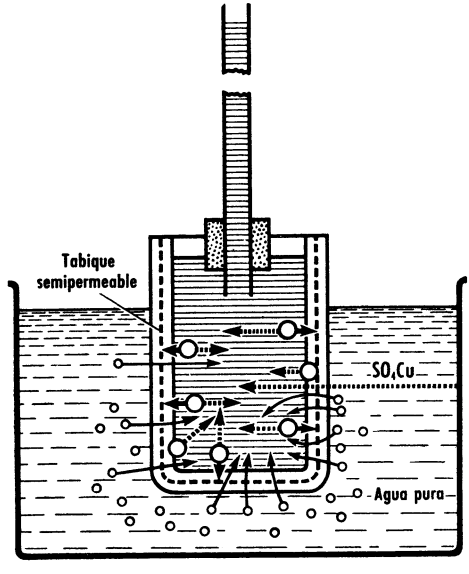


FIG. 57
Osmómetro

difusión entre dos disoluciones separadas por una membrana. Si las disoluciones se hallan separadas por una membrana permeable (deja pasar a su través las moléculas del disolvente y del soluto) la concentración de ambas llegará a igualarse; pero si la membrana es semipermeable (sólo deja pasar las moléculas del disolvente) el disolvente fluirá de la disolución más diluida a la más concentrada.

Para observar el fenómeno de la ósmosis se coloca en un recipiente obturado por una membrana semipermeable (por ejemplo un recipiente de porcelana en cuyas paredes se ha depositado ferrocianuro cúprico) una disolución de SO_4 Cu, y se introduce en otro con agua destilada. Se observará que el líquido del interior asciende, llegando finalmente a estabilizarse; esto es prueba de que ha pasado agua al interior del recipiente. La diferencia de alturas del líquido en el interior del tubo y la superficie libre del líquido es una presión hidrostática, igual y de sentido contrario a la presión osmótica (fig. 57).

Para explicar el paso de disolvente a la disolución, se admite que los choques de las moléculas del disolvente contra las paredes de la membrana semipermeable son menores en el lado de la disolución que en el disolvente puro y, por ello, tenderán a equilibrarse pasando moléculas de disolvente a la disolución hasta que se haya conseguido el estado de equilibrio. Por ello el disolvente siempre pasará de la disolución más diluida a la más concentrada (fig. 58).

Leyes de la presión osmótica. — Ya se ha visto que la presión osmótica está producida por los choques de las moléculas del soluto, por ello se podrá decir:

1.º *La presión osmótica es directamente proporcional a la concentración molar del soluto.*

Si aumenta la temperatura aumentará la agitación térmica de las moléculas en la disolución y el número de choques; de aquí se deduce que:

2.º *La presión osmótica es directamente proporcional a la temperatura absoluta de la disolución.*

3.º *Dos disoluciones de igual concentración molar a la misma temperatura tienen igual presión osmótica; se les llama disoluciones isotónicas.*

Si una disolución tiene mayor concentración molar que otra, a la misma temperatura, poseerá mayor presión osmótica y es *hipertónica* respecto a la segunda, que se llama *hipotónica.* El disolvente pasará siempre de la disolución hipotónica a la hipertónica.

Si una célula se introduce en una disolución que sea hipertónica se produce la *plasmolisis,* pérdida de disolvente del interior. Por el contrario, si se introduce en un medio hipotónico, da lugar al fenómeno de *turgescencia:* la célula admite líquido y se pone turgente llegando a romperse su membrana exterior (fig. 58).

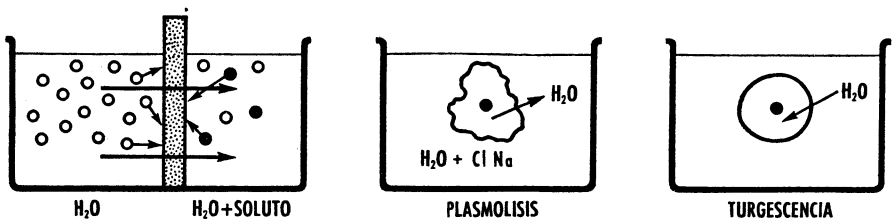


FIG. 58
Circulación del disolvente en la ósmosis

Cálculo de la presión osmótica. — En este caso son aplicables las leyes de los gases ideales. La presión osmótica de la disolución molar de un compuesto no iónico a 0º C puede calcularse considerando que 1 mol de cualquier sustancia en estado gaseoso a 0º C y 1 at. ocupa 22.4 l. Puesto que la disolución es molar, ello quiere decir que el mol está disuelto en 1 litro de disolución, por tanto el volumen se habrá reducido 22.4 veces y la presión será por tanto 22.4 veces mayor, ya que la presión y el volumen a T = K son inversamente proporcionales, la presión será 22, 4 atms.

Ejemplo: ¿cuál será la presión osmótica de una disolución que contiene 50 gramos de sacarosa (C_{12} H_{22} O_{11}) disueltos en 500 cm^3 de disolución a 25º C.

Se hallarán en primer lugar el número de mols de sacarosa y la concentración molar.

$$50 \text{ g } C_{12}H_{22}O_{11} \times \frac{1 \text{ mol-g } C_{12}H_{22}O_{11}}{342 \text{ g } C_{12}H_{22}O_{11}} = 0{,}146 \text{ mol-g } C_{12}H_{22}O_{11}$$

$$0{,}146 \text{ mol-g } C_{12}H_{22}O_{11} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{500 \text{ cm}^3 \times 1 \text{ l}} = 0{,}292 \text{ mol-g/1 l}$$

$$0{,}292 \frac{\text{mol-g}}{1} \times 22{,}4 \text{ atm} \times 1/\text{mol-g} = 6{,}64 \text{ atm}$$

$$6{,}64 \text{ atm} \times \frac{298{,}15°\text{K}}{273{,}15°\text{K}} = 7{,}23 \text{ atm}$$

Puede aplicarse para el cálculo, la ecuación de estado de los gases $pv = n$ RT; si se divide por v y se designa p por π

$$p = \frac{n}{v} \text{RT} \qquad \frac{n \text{ (mol-g)}}{v \text{ (l)}} = \text{c mol-g/l} \qquad \boxed{\pi = c \text{ RT}}$$

Si se conoce la presión osmótica de una disolución se puede saber el peso molecular del soluto

$$\pi = \frac{a}{Pm} \text{RT}$$

π = presión osmótica
a = g. soluto
Pm = peso molecular del soluto

R (Constante de los gases) = $\frac{0{,}082 \text{ at} \times 1}{°\text{K. mol}}$

T = temperatura expresada en °K

Ejercicios

1. ¿Qué es disolución? ¿Es mezcla o combinación?
2. Defínanse los términos suspensión, disolución coloidal, emulsión, disolución verdadera.
3. ¿Qué es peso equivalente de una sustancia? Cítense ejemplos.
4. ¿Qué es normalidad y molaridad en una disolución?
5. ¿Qué son disoluciones saturadas y sobresaturadas?
6. ¿Qué ocurriría con el soluto al enfriar una disolución saturada?
7. Si se tiene un recipiente lleno de agua y se coloca en una atmósfera en la que existe gas carbónico a elevada presión, ¿qué es lo que ocurrirá?
8. ¿Qué le ocurre al punto de ebullición y congelación del agua cuando se disuelve azúcar en ella?
9. ¿Qué relación existe entre la ósmosis y la presión osmótica?
10. Descríbanse los fenómenos que le ocurren a una célula si se introduce en una disolución que es hipertónica respecto al plasma celular.
11. ¿Cuántos gramos de cloruro cálcico se precisarían para obtener 10 l de disolución 0,1 M?
12. ¿Cuántos cm^3 de disolución 0,2 N de ácido sulfúrico se obtienen con 80 g de ácido del60 % en peso?
13. ¿Cuál es el punto de ebullición de una disolución que contiene 25 g de $C_3H_8O_3$ disueltos en 250 g de disolución?
    K eb = + 0,52° C.
14. ¿Qué presión osmótica tiene la disolución 5 M de un soluto no iónico a 25° C?

9. DISOCIACIÓN IÓNICA

Disociación electrolítica. — Las disoluciones de sales no cumplen la ley de Raoult, exhiben puntos de ebullición más elevados que los calculados teóricamente, congelan a menor temperatura que la que podría esperarse y tienen presiones osmóticas mayores que las calculadas. Los valores citados dependen de la concentración de moléculas del soluto en la disolución y, si son mayores que lo esperado, puede deducirse que en la disolución hay mayor número de partículas que las que se disolvieron en un principio, es decir que las moléculas del soluto se han dividido en otras menores.

Por otra parte, todas las disoluciones que exhiben las anomalías expuestas conducen la corriente eléctrica.

Estos hechos indujeron a Svante Arrhenius (1887) a establecer la teoría de la disociación electrolítica. Ésta puede resumirse en los principios siguientes:

1.º Cuando las moléculas de un electrólito se disuelven en agua, se escinden en partículas menores que poseen carga eléctrica y reciben el nombre de "iones" (ion = caminante) por su movilidad, ya que en la electrólisis se dirigen hacia los electrodos.

Cada molécula se escinde al menos en dos iones de carga igual y signo contrario. Los cationes son los iones positivos, en la electrólisis se dirigen hacia el polo negativo o cátodo, los aniones son los iones negativos y en la electrólisis se dirigen hacia el polo positivo o ánodo. Un ion está constituido por un átomo o grupo de átomos con carga eléctrica. La carga de un ion es igual a su número de valencia, si está formado por un átomo, o por la suma de sus valencias positivas y negativas, si está formado por varios átomos:

Ejemplo:

Na^{1+}	Ca^{+2}	Fe^{+3}
Cl^-	$S^=$	Br^-
$SO_4^=$	NO_3^-	ClO_3^-
+ −	+ −	
6 8	5 6	5^+6^-

A continuación figuran ejemplos de los iones en que se disocian algunos ácidos, bases y sales.

NO_3H	⟶	NO_3^-	+	H^+
ClH	⟶	Cl^-	+	H^+
SO_4H_2	⟶	$SO_4^=$	+	$2\,H^+$
$Ca(OH)_2$	⟶	Ca^{2+}	+	$2\,OH^-$
Cl_2Ca	⟶	$2\,Cl^-$	+	Ca^{2+}
$(SO_4)_3Al_2$	⟶	$3\,SO_4^=$	+	$2\,Al^{3+}$

2.º Los iones poseen características distintas de los átomos de que proceden y de las moléculas no disociadas de las que formaban parte.

Así, por ejemplo, el Cl_2 es gas amarillo-verdoso irrespirable, que irrita las mucosas; sin embargo el ion cloruro, que sólo se diferencia de aquél en que ha ganado un electrón, es inodoro y estable, pudiéndose beber disoluciones que lo contengan.

Cualquiera que sea el compuesto de que proceda un ion determinado siempre poseerá idénticas propiedades. Así por ejemplo el SO_4Cu, Cl_2Cu, $(NO_3)_2$ Cu, Br_2 Cu, al disolverse en agua, en disolución diluida, ésta adquiere color azul debido al ion Cu^{2+}, que dan todos en disolución, y al añadir a cualquiera de las disoluciones NaOH se formará, en todas, un precipitado de $Cu(OH)_2$ azul.

$$Cu^{2+} + 2\,NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2 \downarrow + 2\,Na^+$$

El análisis químico se basa en el reconocimiento de los iones.

Las reacciones entre iones se realizan en fracciones de tiempo muy pequeñas, prácticamente instantáneas. Así, por ejemplo, al mezclar disoluciones de nitrato de plata y de cloruro sódico se forma un precipitado blanco cuajoso de cloruro de plata:

$$ClNa + NO_3Ag \longrightarrow Cl\,Ag \downarrow + NO_3\,Na$$

Grado de disociación. — Al disolverse la molécula de una sustancia en agua puede disociarse o no, pero, si se disuelven muchas moléculas, una parte de ellas se disociará en iones y otra porción quedará en forma no disociada.

Para expresar la cantidad de moléculas disociadas se ha definido el grado de disociación por mol-g. Es la relación entre el número de mols-g ionizados y el número de mols iniciales disueltos

$$\alpha = \frac{\text{número mols disociados}}{\text{número mols iniciales}}$$

se suele expresar por 100 mols, es decir si $\alpha = 0{,}5$, se dirá que el electrólito se halla disociado el 50 por 100.

Según el grado de disociación, se clasifican los electrólitos en fuertes y débiles: los primeros, cuando el valor de α sea próximo a la unidad; los segundos, cuando los valores sean bajos. Son electrólitos fuertes los compuestos tales como el ClNa, ClK, SO_4Na_2, SO_4H_2, etc., y electrólitos débiles, el ácido bórico, el amoníaco en disolución, etc. El grado de disociación aumenta con la dilución y alcanza su valor máximo en disoluciones muy diluidas.

Equilibrio iónico. — La disociación iónica de las moléculas de un electrólito es una reacción reversible; por lo tanto se hallan en equilibrio las moléculas no disociadas y los iones producidos en la disociación.

El estado de equilibrio se puede expresar, como en todas las reacciones químicas, mediante la constante de equilibrio. La disociación del ácido sulfhídrico se puede escribir

$$SH_2 \rightleftharpoons S^{=} + 2H^{+}$$

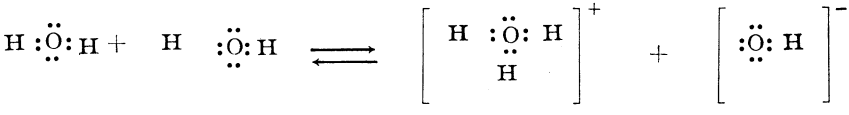
$$K_{SH_2} = \frac{[S^{=}]\,[H^{+}]^2}{[SH_2]}$$

la constante de equilibrio de un electrólito se llama constante iónica. Sólo son aplicables las constantes iónicas para los electrólitos débiles en disoluciones diluidas.

Disociación iónica del agua. — El agua pura es un electrólito muy débil, lo que indica que se halla muy poco disociado iónicamente.

Produce iones H_3O^+ (oxonio o hidronio) e iones hidroxilo

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$



El equilibrio se halla desplazado hacia el primer miembro expresándose el mismo por la constante iónica del agua:

$$K_{H_2O} = \frac{[H_3O^+]\,[OH^-]}{[H_2O]^2}$$

Como la cantidad de moléculas de agua no disociadas permanece prácticamente constante, la expresión anterior se sustituye por el producto iónico

$$K_{H_2O} = [H_3O^+]\,[OH^-] = 10^{-14} \text{ a } 25\,^{\circ}C$$

Téngase en cuenta que de cada 500 millones de moléculas de agua sólo una permanece disociada iónicamente.

El agua como disolvente de los compuestos iónicos. — Ya se ha mencionado en los capítulos V y VIII la acción del agua como disolvente de las sales.

En los compuestos iónicos los nudos de la red iónica se hallan ocupados por los iones, aniones y cationes. Al introducir un cristal iónico en agua, las

moléculas dipolares de ésta rodean a los iones en la red, y neutralizan así sus atracciones; con ello el cristal se desmorona.

Cada ion queda rodeado además de una envolvente formada por moléculas de agua; el conjunto se llama ION SOLVATADO

Ejercicios

1. Establecer el concepto de ion.
2. ¿Qué son aniones y cationes?
3. Escribir la estructura electrónica de los iones sodio, calcio, sulfuro y cloruro.
4. Formúlense las ecuaciones de disociación iónica de los ácidos perclórico, nítrico, sulfuroso y carbónico.
5. Formúlense las ecuaciones de disociación iónica de los hidróxidos potásico, cálcico y férrico.
6. Formúlense las ecuaciones de disociación iónica del cloruro magnésico, sulfato sódico, fosfato tricálcico.
7. Defínase el grado de disociación iónica.
8. Escríbase la constante iónica del ácido carbónico.
9. ¿Cuál será la concentración de ion H+ en la disociación de ácido hipocloroso 0,5 M que se halla disociado el 9 %?
10. Calcúlese la constante iónica del ácido acético ($CH_3 - COOH$) en disolución 0,001 M, siendo 12 % su grado de disociación.

10. ELECTRÓLISIS

Conductividad eléctrica en los metales y en las disoluciones. — La energía eléctrica es transportada a través de la materia por conducción de las cargas eléctricas de un punto a otro en forma de corriente eléctrica. Para que esto ocurra, deben existir transportadores de la carga en la materia y una fuerza llamada tensión eléctrica, que les impulse a moverse.

La conducción de la electricidad adoptará aspectos distintos según sea el conductor eléctrico utilizado. El conductor de la corriente puede ser un metal en el que la carga eléctrica es transportada por los electrones. Cuando cesa el paso de corriente no se observa que el metal haya experimentado ninguna alteración, únicamente durante el paso de la misma se registra un aumento de temperatura en el metal.

Existen algunos cuerpos que en disolución son capaces de conducir la corriente eléctrica como por ejemplo las disoluciones acuosas de ácido sulfúrico, hidróxido sódico o sulfato sódico. En los tres casos si se introducen los extremos de un conductor metálico en las disoluciones se observa que en el polo positivo *(ánodo)* se desprende oxígeno y en el polo negativo *(cátodo)* hidrógeno.

El paso de la corriente eléctrica por estas disoluciones, ha dado lugar a fenómenos químicos en los electrodos.

A todos los cuerpos que, en disolución, conducen la corriente eléctrica,

se les llama *electrólitos*. Se comportan como tales casi todos los ácidos, bases y sales; es decir: los compuestos que poseen enlace *iónico*. En los electrólitos, por tanto, la conducción de la electricidad la realizan los iones.

Aquellos cuerpos cuyas disoluciones no son conductoras de la corriente eléctrica son *no electrólitos*, dichos cuerpos no poseen enlace iónico, son, por ejemplo, la sacarosa, la glucosa, la glicerina, etc.

Electrólisis. — Recibe el nombre de electrólisis la descomposición, al paso de la corriente eléctrica, de una disolución de un electrólito, acompañada, siempre, de fenómenos químicos en los electrodos.

Para realizar una electrólisis es preciso disponer un recipiente o *cuba electrolítica*, en la que se introducirán, la sustancia que se va a someter a la acción de la corriente eléctrica y los extremos de un conductor eléctrico que se hallan unidos a un generador de corriente continua. Al cerrar el circuito llegan electrones al cátodo, procedentes del generador, siendo captados por los iones positivos existentes en la disolución (fig. 59).

$$Me^{+} + 1e \longrightarrow Me^{\circ}$$

En el polo positivo los iones ceden sus electrones a la lámina metálica

$$X^{-} - 1e \longrightarrow X^{\circ}$$

La pérdida de electrones en el ánodo y la ganancia de electrones en el cátodo, demuestran que el paso de la corriente eléctrica ha producido un cambio químico.

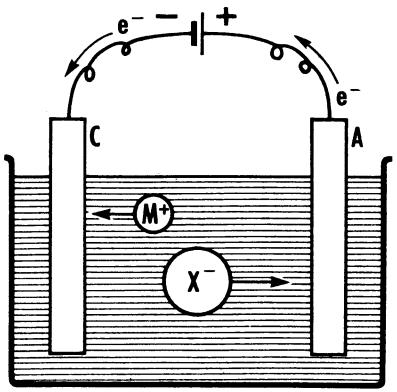


FIG. 59
Electrolisis

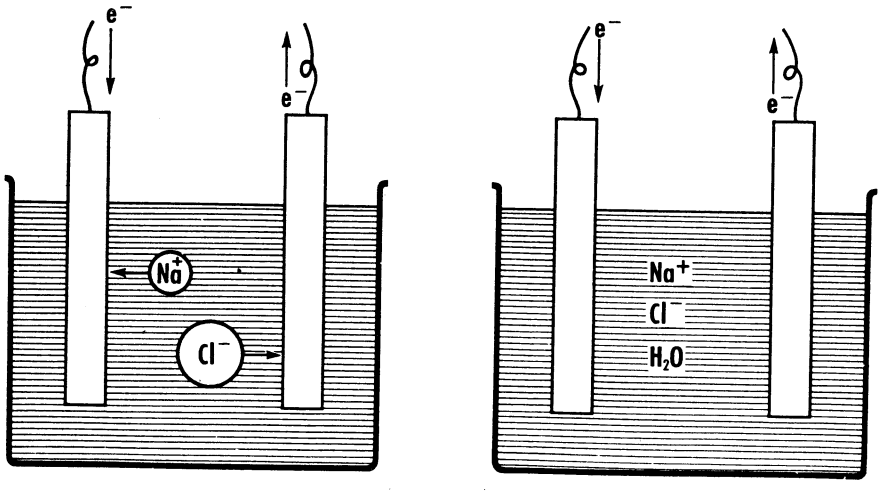
Electrólisis del cloruro sódico fundido y en disolución. — El cloruro sódico es un compuesto que posee enlace iónico; al fundirlo quedan separados los iones cloruro y los iones sodio. Si en una cuba electrolítica que contiene la sal fundida, se establece una diferencia de potencial, los iones Cl^- se dirigen al *ánodo* y los iones Na^+ al *cátodo;* ocurren las siguientes transformaciones (fig. 60 a):

$$Na^+ + 1e \longrightarrow Na^\circ \text{ cátodo (ganancia de electrones)}$$
$$Cl^- - 1e \longrightarrow Cl^\circ \text{ ánodo (pérdida de electrones)}$$

Como los átomos de Cl se unen para formar moléculas biatómicas el proceso total es el siguiente:

$$2\,(Na^+ + 1e \longrightarrow Na^\circ)$$
$$(2\,Cl^- - 2e \longrightarrow Cl^\circ{}_2)$$
$$2\,Na^+ + 2\,Cl^- \longrightarrow 2\,Na + Cl_2$$

En la electrólisis de la disolución de cloruro sódico tienen lugar otros fenómenos. Además de los iones Cl^- y Na^+, se hallan presentes los iones del agua: H_3O^+ y OH^-. Al ánodo se dirigen los aniones Cl^- y OH^- y hacia el cátodo los cationes H_3O^+ y Na^+. En los electrodos solamente se



a b

FIG. 60

a — Electrolisis del Cl Na fundido. b — Electrolisis del Cl Na en disolución

descargan los iones Cl^- y H_3O^+ y quedan en la disolución iones Na^+ y OH^- (fig. 60 (b))

$$H_3O^+ + 1e^- \longrightarrow H_2O + H^\circ \text{ (cátodo)}$$
$$Cl^- - 1e^- \longrightarrow Cl^\circ \text{ (ánodo)}$$

Leyes de la electrólisis de M. Faraday. – Miguel Faraday estudió los fenómenos electrolíticos enunciando las leyes por las que se rigen:

1.º *La cantidad de un elemento que se libera o deposita en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que atraviesa el electrólito ya sea fundido o en disolución.*

La cantidad de electricidad se expresa en coulombios (unidad de masa eléctrica) y el tiempo en segundos.

$$I \text{ (intensidad)} = \frac{Q \text{ (masa eléctrica)}}{t \text{ (segs.)}} \qquad \text{amperio} = \frac{\text{coulombio}}{\text{seg.}}$$

2.º *Si varias disoluciones son atravesadas por la misma cantidad de electricidad los pesos de sustancia depositados en los electrodos son proporcionales a los pesos equivalentes de las respectivas sustancias* (fig. 61).

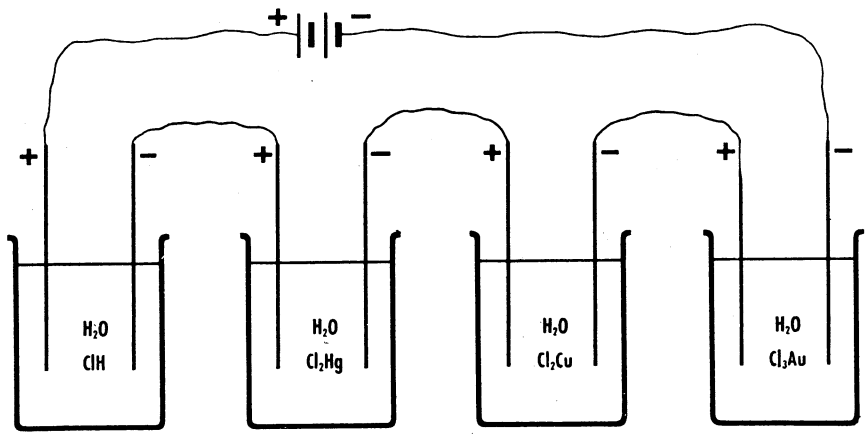


FIG. 61
Comprobación experimental de la segunda ley de Faraday

En los cátodos de las respectivas cubas se depositarán cantidades de sustancias que serán proporcionales a:

$$1{,}008 \text{ g H}; \quad \frac{200{,}6}{2} \text{ g Hg}; \quad \frac{63.54}{2} \text{ g Cu}; \quad \frac{197}{3} \text{ g Au}$$

La cantidad de electricidad necesaria para depositar un equivalente químico de cualquier sustancia es siempre la misma, habiéndose determinado experimentalmente que equivale a 96.500 coulombios aproximadamente, esta cantidad recibe el nombre de *Faraday.*

El valor del Faraday se puede calcular sabiendo que para depositar un átomo g de H se precisa que un hidrógeno capte la carga de un electrón

$$H^+ + 1e \longrightarrow H^\circ$$

el valor de la carga del electrón es 1.602×10^{-19} coulombios. Si se ha de depositar un átomo-g de H, cuyo número de átomos es el número de Avogadro, la cantidad de electricidad será

$$1{,}602 \times 10^{-19} \frac{\text{coulombios}}{1 \text{ at H}} \times 6{,}022 \times 10^{23} \frac{\text{at H}}{1 \text{ at - g H}} =$$

$$96.500 \ \frac{\text{coulombios}}{1\text{at-g H}}$$

Se entenderá el porqué el Faraday es la cantidad necesaria para depositar un equivalente si se recuerda que éste es la cantidad que sustituye o se combina con un at-g de H. Un equivalente, precisará, por tanto, la misma cantidad de electricidad para depositarse que un átomo-g de hidrógeno.

Equivalente electroquímico. — Es la cantidad de sustancia que se deposita al paso de un coulombio es decir:

$$\frac{\text{Peso equivalente-g}}{96.500} = 1 \text{ equivalente electroquímico.}$$

Ejemplo: una corriente de 0,75 amp. atraviesa una disolución de sulfato cúprico durante 30 horas. Calcúlese el peso de Cu depositado en el cátodo:

1.° Se calcula en primer lugar la cantidad de electricidad

$$Q = 0{,}75 \ \frac{\text{coulombios}}{\text{seg.}} \times (30 \times 60 \times 60) \text{ seg} = 81.000 \text{ coulombios}$$

2.° El peso equivalente del cobre es $\frac{63{,}5}{2}$ g, cantidad depositada por 96.500 coulombios, luego

$$81.000 \text{ coulombios} \times \frac{1 \text{ eq-g Cu}}{96.500 \text{ coulombios}} = 0{,}818 \text{ eq-g de Cu}$$

$$0{,}818 \text{ eq-g Cu} \times \frac{63{,}5}{2} \text{ g Cu/1 eq-g Cu} = 35{,}24 \text{ g Cu}$$

Definiciones electroquímicas de coulumbio y amperio. — La unidad de masa eléctrica es el coulombio definido como: *la cantidad de electricidad que es capaz de depositar 1,118 mg de plata al atravesar la disolución de nitrato de plata. Esta cantidad de plata es el equivalente electroquímico* de la plata.

El amperio, unidad de intensidad, se define como: *la intensidad de una corriente que transporta en un segundo la cantidad de electricidad que deposita 1,118 mg de plata;* es decir un coulombio.

Aplicaciones de la electrólisis. — La electrólisis de disoluciones encuentra un amplio campo de aplicación en la obtención de elementos y compuestos químicos; la rama de la ciencia química que se ocupa de ella es la Electroquímica.

La más conocida de sus aplicaciones es el depósito electrolítico de metales sobre superficies que se desea proteger, tales como, por ejemplo, el cromado, niquelado, cobreado y plateado. Las piezas que se desea recubrir se colocan como cátodos sumergidas en disoluciones de sales de cromo, níquel, cobre o plata.

La obtención de latón (aleación Cu-Zn) puede realizarse también por este método depositándose conjuntamente al electrolizar disoluciones de sales adecuadas que tengan cobre y zinc.

La obtención de cloro y de NaOH se puede realizar simultáneamente por electrólisis de disoluciones de cloruro sódico.

Ejercicios

1. ¿Qué es electrólisis?
2. ¿Qué clases de sustancias experimentan el fenómeno de la electrólisis?
3. Explicar los fenómenos que ocurren al pasar una corriente eléctrica por el cloruro sódico fundido y en disolución?
4. ¿Cómo se halla relacionada la cantidad de sustancia depositada en los electrodos y el equivalente químico de un elemento o compuesto?
5. ¿Cuántos equivalentes químicos de cloro se depositan en el ánodo al paso de cinco faradays?
6. Defínase el coulombio electroquímicamente.
7. Expónganse algunas aplicaciones industriales de la electrólisis.
8. ¿Qué peso de agua se descompondría al paso de una corriente de 10 amperios durante 20 minutos? ¿Qué volumen ocuparían los gases producidos en condiciones normales?

11. ÁCIDOS Y BASES

Concepto experimental (empírico) de ácido y base. — Observando las sustancias se advierte que existe un grupo de ellas que presenta una serie de propiedades comunes y reciben el nombre de *ácidos.*

1.° Tienen sabor agrio.

2.º Corroen los metales (hierro, zinc, etc.) con desprendimiento de hidrógeno y producen sustancias cristalizables, de sabor salado, que se llaman sales.
3.º Cambian el color de algunas tinturas, llamadas indicadores, así decoloran la disolución enrojecida de fenolftaleína y colorean de rojo la disolución azul del tornasol.

Otro grupo de sustancias exhibe propiedades opuestas a las anteriores:
1.º Poseen sabor cáustico.
2.º Al reaccionar con los ácidos producen sales y agua.
3.º Devuelven el color rojo a la disolución de fenolftaleína decolorada por los ácidos y azulean el papel de tornasol enrojecido por éstos.

Reciben el nombre de *bases* o *álcalis*.

Ácidos y bases según S. Arrhenius. — Al establecer la teoría de la disociación iónica de los electrólitos, se comprobó que todas las sustancias que se comportaban como ácidos, al disolverse en agua, poseían la propiedad de disociarse dando iones H^+.

$$ClO_4H \longrightarrow ClO^-_4 + H^+$$
$$PO_4H_3 \longrightarrow PO_4^{\equiv} + 3\,H^+$$
$$BO_3H_3 \longrightarrow BO_3^{\equiv} + 3\,H^+$$

Los ácidos que al disociarse producen un ion H^+ (protón) son *monopróticos;* si producen dos H^+: *dipróticos,* etc.

Las bases son las sustancias que en disolución acuosa dan iones $-OH$ (hidroxilo). Por ejemplo

$$Na\,OH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$
$$Ba\,(OH)_2 \longrightarrow Ba^{2+} + 2\,0H^-$$
$$Fe\,(OH)_3 \longrightarrow Fe^{3+} + 3\,0H^-$$

Las bases que en su disociación produce un OH^- son monobásicas, si 2 OH^- dibásicas, etc.

Las sales son sustancias que en disolución acuosa no producen al disociarse iones H^+ o hidroxilo. Por ejemplo:

$$Cl\,Na \longrightarrow Cl^- + Na^+$$
$$SO_4Na_2 \longrightarrow SO_4^{=} + 2\,Na^+$$
$$(NO_3)_2Ca \longrightarrow 2\,NO_3^- + Ca^{2+}$$

Las sales provienen de la sustitución del H de los ácidos por metales. Existen algunas que se disocian produciendo también iones H^+ y se les llama sales ácidas, por ejemplo: el bisulfato potásico o el fosfato monosódico.

$$SO_4HK \longrightarrow SO_4^{=} + H^+ + K^+$$
$$PO_4H_2Na \longrightarrow PO_4H^{=} + H^+ + Na^+$$

Concepto de ácido base (BRÖNSTED-LOWRY). — Los ácidos, según lo expuesto anteriormente, ceden iones H^+ (protones) al disociarse, pero éstos no permanecen aislados. Al disolverse en agua los ácidos, los protones se unen a las moléculas de aquélla por covalencia coordinada, formándose el ion oxonio o hidronio.

$$\begin{array}{lcccccc} ClH & + & H_2O & \longrightarrow & Cl^- & + & H_3O^+ \\ SO_4H_2 & + & 2\,H_2O & \longrightarrow & SO_4^{=} & + & 2\,H_3O^+ \\ \text{ácido} & & \text{base} & & \text{base} & & \text{ácido} \end{array}$$

El ácido, por lo tanto, ha cedido protones, que ha captado la molécula de agua.

Por otra parte el ion hidronio podrá ceder el protón que ha captado a otro ion o molécula que tenga más tendencia a captarlo, así

$$Cl^- + H_3O^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + H_2O + Cl^-$$

la molécula de amoníaco ha captado el protón del ion hidronio formando el ion amonio (otro ejemplo de covalencia coordinada).

Lo anteriormente expuesto permite definir como ácidos a todas las sustancias capaces de ceder protones y bases a las capaces de captar protones.

En los ejemplos anteriores el ClH y el SO_4H_2 son ácidos, porque ceden protones a la molécula de agua. El H_3O^+ también es ácido por haber cedido su protón al NH_3. A su vez las moléculas de agua y amoníaco actúan como bases porque captan protones del ClH, SO_4H_2 o del H_3O^+

Anfólitos. — Son sustancias que pueden presentar el doble carácter de ácidos y de bases. Si se hallan en disolución acuosa podrán disociarse iónicamente dando iones H_3O^+ y OH^-. Los hidróxidos de aluminio, zinc, estaño y plomo se comportan del modo indicado

$$Zn(OH)_2 \rightarrow \underset{\text{ionización como base}}{Zn^{2+} + 2\,OH^-}$$

$$Zn(OH)_2 + 2\,H_3O^+ + \underset{\text{ionización como ácido}}{2\,OH^-} \rightarrow [Zn(OH)_4]^{=} + 2\,H_3O^+$$

Así si reaccionan con el ácido clorhídrico

$$2\,ClH + Zn(OH)_2 \rightarrow Cl_2Zn + 2\,H_2O$$

si reaccionara con el NaOH

$$Zn(OH)_2 + 2\,NaOH \rightleftarrows [Zn(OH_4]^{=} + 2\,Na^+$$

Autoionización del agua: el agua como anfólito. — El agua destilada repetidas veces y exenta de gases disueltos es capaz de conducir la corriente eléctrica, aunque en muy pequeña medida, lo cual indica que es un electrólito. Si bien es un electrólito muy débil, se halla parcialmente disociada en iones y su disociación se formula:

$$\underset{\text{base}}{H_2O} + \underset{\text{ácido}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido}}{H_3O^+} + \underset{\text{base}}{OH^-}$$

Al chocar dos moléculas de agua, una de ellas ha cedido un protón (se ha comportado como ácido) que ha sido captado por la otra molécula (que se ha comportado como base).

Acidez o basicidad de las disoluciones: pH. — En el agua el producto de las concentraciones iónicas es constante (cap. 9). Si se añade un ácido al agua, aumentará la concentración de iones H_3O^+ y, recíprocamente, deberá disminuir la de OH^-, para que el valor del producto iónico permanezca constante. La disolución será ácida por haber más iones H_3O^+ que OH^-.

Análogamente, la adición de una base, NaOH, producirá el aumento de la concentración de OH^- y el consiguiente descenso de la de H_3O^+. Como el producto iónico del agua permanece constante; si se conoce la concentración de uno de los iones, hidronio o hidroxilo, se podrá conocer la del otro, y podrá expresarse la acidez o basicidad de cualquier disolución acuosa refiriéndola a la concentración de iones hidronio.

En el agua, que es neutra, la concentración de los iones hidronio es igual a la de los iones hidroxilo y vale:

$$[H_3O^+]\,[OH^-] = 10^{-14}$$

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol-g/l}$$

Si en la disolución hubiera concentraciones de H_3O^+ superiores (de 10^{-7} a 10^{-1} mol-g/l.) iría siendo cada vez más ácida; por el contrario, si disminuyese la concentración de H_3O^+ (de 10^{-7}, 10^{-8}, 10^{-10}, etc.) la disolución sería menos ácida o más básica.

Si	$[H_3O^+] > 10^{-7}$	mol-g/l	Disolución ácida
Si	$[H_3O^+] = 10^{-7}$	»	» neutra
Si	$[H_3O^+] < 10^{-7}$	»	» básica

Se observa que las concentraciones de H_3O^+ se expresan por potencias negativas de 10, y con objeto de transformarlas en números enteros y po-

sitivos se ha definido el concepto de pH: *Es el logaritmo decimal del recíproco de la concentración molar de H_3O^+*

$$pH = \log \frac{1}{[H_3O^+]} = -\log [H_3O^+]$$

Así el pH del agua pura, en la que la $[H_3O^+] = 10^{-7}$ mol/l.

$$pH = \log 1 - (-7 \log 10) = 7$$

Cualquier disolución que tenga pH 7 será neutra. Los valores de la escala de pH son:

1 × .....ÁCIDO..... × 7 × .....BÁSICO..... × 14

máx. acidez (mínima basicidad) — neutro — máx. basicidad (mínima acidez)

Cuando mayores son las concentraciones de H_3O^+, menor es el pH y recíprocamente.

El conocimiento del pH de las disoluciones es un factor importante. En la química agrícola el pH de los suelos determina su capacidad de cultivo; en bioquímica del pH depende tengan lugar las fermentaciones, del pH de los jugos gástricos depende que se realicen o no las funciones digestivas, etc.

Indicadores. — Son sustancias que cambian de color al añadirlas a un ácido o a una base. El cambio de color del indicador se llama viraje, utilizándolas se puede determinar aproximadamente el pH de una disolución, pues cada indicador vira en un intérvalo de pH determinado.

Si a una disolución de NaOH se le añaden unas gotas de fenolftaleína el indicador, que era incoloro, tomará color rojo violáceo tiñendo toda la disolución. La fenolftaleína comienza a colorearse a pH = 8,3 y a pH = 10 ha tomado por completo la coloración rojo-violácea. A una disolución a la que se añada fenolftaleína y se coloree de rojo se sabrá que su pH se halla por encima de 8,3 y por tanto que es básica como la disolución de NaOH. Si por el contrario la fenolftaleína no se colorease se sabría que el pH de la disolución es inferior y debería buscarse otro indicador que cambie de color a un pH más bajo.

En la Tabla aparecen algunos indicadores de uso frecuente

Nombre	CAMBIO DE COLOR		Intervalo de pH	
	Acido	Básico		
Anaranjado de Metilo	Rojo	Amarillo	3.1	4.4
Rojo Congo	Azul	Violeta	3.0	5.0
Tornasol	Rojo	Azul	4.5	8.3
Fenolftaleína	Incoloro	Rojo	8.3	10.0
Timolftaleína	Incoloro	Azul	9.2	10.6

Reacciones entre ácidos y bases. Neutralización e hidrólisis. — Los ácidos y los hidróxidos reaccionan entre sí, uniéndose los iones H_3O^+ del ácido con los OH^- del hidróxido para formar agua, simultáneamente se forman sales. Así, por ejemplo

$$SO_4H_2 + 2NaOH \longrightarrow SO_4Na_2 + 2H_2O$$

La reacción recibe el nombre de *neutralización,* pues el pH de la disolución resultante después de reaccionar todo el ácido y la base debe ser 7.

La reacción de los ácidos y las bases puede ser reversible; es decir los iones de la sal formada reaccionan en muchos casos con los del agua regenerando el ácido y el hidróxido. La reacción inversa a la neutralización se llama *hidrólisis.*

No todas las sales en disolución experimentan hidrólisis. Así, si se tiene una sal formada por un anión que no tiende a captar protones y el catión tampoco tiene tendencia a unirse a los iones OH^- del agua, no se producirá hidrólisis y el pH de la disolución de la sal será 7.

Por ejemplo el ClNa

$$\begin{aligned} ClNa &\longrightarrow Cl^- + Na^+ \\ 2\,H_2O &\longrightarrow H_3O^+ + OH^- \end{aligned}$$

Las sales cuyo anión (por ser de ácido muy poco disociado) tiende a captar los protones del H_3O^+ del agua, en tanto que el catión no se une a los OH^- de la misma (por ser hidróxido fuerte) experimentan hidrólisis. Por ejemplo el SNa_2.

$$\begin{aligned} S\,Na_2 &\longrightarrow S^= + 2\,Na^+ \\ 4\,H_2O &\rightleftharpoons 2\,H_3O^+ + 2\,OH^- \\ &\quad\downarrow\uparrow \\ &\quad S\,H_2 + 2\,H_2O \end{aligned}$$

El ion $S^=$, capta los H^+ del H_3O^+, formando SH_2; reacciona con los iones del agua y al disminuir la concentración de H_3O^+, el agua se disociará para restablecer el equilibrio de disociación. Simultáneamente aumentará también la concentración de iones OH^-, que quedan libres en la disolución, por ser el hidróxido sódico muy fuerte. La disolución será alcalina (pH > 7).

Ejemplo de este tipo de sales serían SO_3Na_2, ClONa, BO_3Na_3, CO_3K_2, etc.

Aquellas sales cuyo anión no tiende a captar los protones del H_3O^+ del agua (por ser de ácido fuerte), mientras que el catión tiende a unirse a los OH^- (por ser de hidróxido débil) también se hidrolizan; por ejemplo: el SO_4Fe

$$SO_4Fe \longrightarrow SO_4^{=} + Fe^{2+}$$
$$4\,H_2O \rightleftharpoons 2\,H_3O^{+} + 2\,OH^{-}$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$Fe(OH)_2$$

En la disolución quedaría mayor concentración de iones H_3O^+, por haber desaparecido OH^- al unirse al Fe^{2+}, la disolución sería ácida ($pH < 7$).

Acidimetría y alcalimetría: Disoluciones valoradas. — La determinación de la cantidad de ácido existente en una disolución se llama ACIDIMETRÍA. Se realiza añadiendo a un volumen conocido de la disolución de ácido la cantidad de disolución de base, de concentración conocida, suficiente para neutralizar el ácido. El punto de neutralidad se percibe por el viraje de un indicador adecuado que se halla en la disolución.

Alcalimetría es la determinación de la cantidad de base o álcali existente en una disolución por idéntico procedimiento.

Se funda en la reacción de neutralización. Por ejemplo

$$ClH + KOH \longrightarrow ClK + H_2O$$

La concentración de las disoluciones empleadas se expresa en *Normalidad* (número de equiv-g por cada litro de disolución),

$$N = \frac{n^{\circ}\ eqs\text{-}g}{1\ l}$$

En general: $V(l) \times N$ (n.º equiv-g/l) = n.º equiv-g.

Así en el punto de neutralidad el número de equivalentes-g de ácido y de base que han reaccionado serán iguales.

$$\text{n.º equiv-g de ácido} = \text{n.º equiv-g de base}$$

luego

$$V(l) \times N\ (\text{n.º equiv-g/l}) = V'(l) \times N'\ (\text{n.º equiv-g/l})$$

La operación se realiza en la práctica midiendo con una pipeta un volumen de disolución de ácido cuya concentración se desea determinar, se vierte en un matraz erlenmeyer y se diluye con agua destilada, añadiendo unas gotas de fenolftaleína. Se toman, por ejemplo, 10 cm^3 de HCl de normalidad desconocida. Desde una bureta, en la que se ha colocado una disolución de NaOH 0,1N, se vierte gota a gota, lentamente, la base sobre la disolución de ácido, que se va agitando. Se da por terminada la valoración cuando, al añadir una gota de base, se produce el viraje de la fenolftaleína tiñéndose toda la disolución de rojo de modo persistente. En la fig. 62 se muestra el material utilizado.

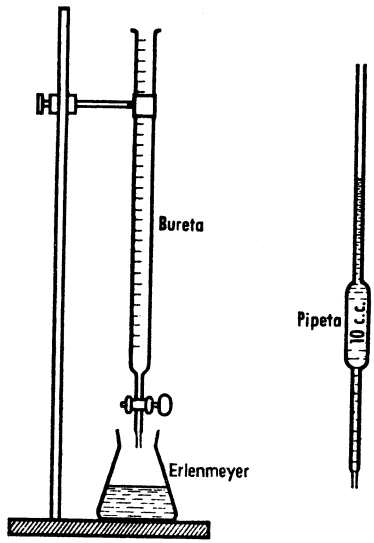


FIG. 62
Acidimetría — Alcalimetría

Supongamos que para valorar los 10 cm^3 de HCl se han empleado 11 cm^3 de NaOH 0,1N. Para calcular la normalidad del ácido se utiliza la expresión anterior.

$$11 \times 0{,}1 = 10 \times N$$

$$N = \frac{1{,}1}{10} = 0{,}11$$

Ácidos débiles y fuertes. — Al exponer la teoría de Arrhenius se estableció el grado de disociación iónica y por tanto los conceptos de electrólito fuerte y débil.

Se considera que ácidos o hidróxidos son fuertes cuando se hallan muy disociados en sus iones, y débiles aquellos en los que el grado de disociación iónica sea pequeño.

Pueden considerarse como ácidos fuertes, los ácidos oxácidos de los elementos no metálicos, siendo tanto más acentuado dicho carácter ácido cuanto mayores sean el carácter no metálico y la valencia del elemento no metálico que lo forma. Por ejemplo, en los ácidos máximos del Cl,S,P y Si se observa que el ácido más fuerte es el ácido perclórico y el más débil el ácido silícico.

$$Cl\,O_4H > SO_4H_2 > PO_4H_3 > Si\,O_3H_2$$

En los hidróxidos cuanto mayor es el carácter metálico del elemento y menor es su valencia tanto más fuerte es la base. Por ejemplo.

$$NaOH > Mg(OH)_2 > Al(OH)_3 > Si(OH)_4$$

Ejercicios

1. Escríbanse las disociaciones iónicas de los ácidos sulfuroso, hipocloroso, clórico, silícico y bórico.
2. Escríbanse las disociaciones iónicas de los hidróxidos ferroso, cúprico, estannoso, bárico y alumínico.
3. ¿Cómo se disocian iónicamente el carbonato sódico, sulfuro potásico, hipoclorito cálcico, sulfato alumínico y clorato amónico?
4. Formúlense las reacciones que tienen lugar al disolver los ácidos bromhídrico, nítrico, periódico y fosfórico en el agua.
5. Explicar por qué las moléculas de agua y de amoníaco pueden actuar como bases.
6. Formular las reacciones del hidróxido plumboso con el ácido nítrico y el hidróxido potásico por separado.
7. ¿Qué indica el que una disolución tenga pH 5,5? ¿Qué color tomaría un papel de tornasol azul al ser introducido en ella?
8. ¿Qué disolución es más alcalina, la que posee una concentración de ion hidronio de 10^{-7} o la de 10^{-9}? ¿Cómo colorearían ambas a la fenolftaleína?
9. ¿Cuáles de las siguientes sales experimentarían hidrólisis: sulfato cúprico, carbonato potásico, yoduro sódico y nitrato de plata?
10. ¿Cuántos cm^3 de ClH 0,1 N neutralizan a 20 cm^3 de disolución 0,09 N de $Ba(OH)_2$?
11. 3,65 g de ácido clorhídrico se diluyen hasta 1 l de disolución; 100 cm^3 de la disolución diluida neutralizan a 50 cm^3 de una disolución de NaOH. ¿Cuál es la normalidad de esta última?

12. OXIDACIÓN. REDUCCIÓN

Concepto restringido de oxidación y reducción. — En el lenguaje corriente se dice que el hierro se halla *oxidado* cuando se encuentra recubierto de una capa de herrumbre u orín, que no es más que óxido férrico. Se puede definir la *oxidación como la combinación de los elementos o los compuestos con el oxígeno.* Por ejemplo:

$$4\,Fe + 3O_2 \longrightarrow 2\,Fe_2O_3$$
$$4\,P + 5O_2 \longrightarrow 2\,P_2O_5$$
$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$
$$4\,Al + 3O_2 \longrightarrow 2\,Al_2O_3$$
$$4\,FeO + O_2 \longrightarrow 2\,Fe_2O_3$$
$$2\,SH_2 + 3O_2 \longrightarrow 2\,SO_2 + 2\,H_2O$$

La oxidación va acompañada en muchos casos de desprendimiento de luz y calor. Otras reacciones entre diversos elementos y compuestos presentan también características análogas y se consideran oxidaciones; por ejemplo:

$$CH_4 + 4\,Cl_2 \longrightarrow C\,Cl_4 + 4\,ClH$$
$$3Cl_2 + 2\,Fe \longrightarrow 2\,Cl_3Fe$$

Las reacciones en las que los cuerpos pierden oxígeno o se combinan con el H_2 son reacciones de *reducción.*

$$2\,HgO + \text{calor} \longrightarrow 2\,Hg + O_2$$
$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$$
$$Cl_2 + H_2 \longrightarrow 2\,ClH$$
$$Fe_2O_3 + 2\,Al \longrightarrow Al_2O_3 + 2\,Fe$$

Número de valencia o estado de oxidación. — Al tratar del enlace iónico se estableció el concepto de número de valencia de un átomo (Capítulo V), volviéndose a aplicar nuevamente el concepto al establecer la carga de un ion.

Se define el número de valencia como: *El número de electrones ganados o perdidos por un elemento, al combinarse para formar un enlace electrovalente.*

Si un átomo no está combinado ya se ha visto por existir igual número de protones en su núcleo que electrones en la envolvente no poseería carga y el número de valencia sería cero. Cuando se calculó la carga de los iones se obtenía por suma algebraica de sus valencias positivas y negativas; la carga obtenida era el número de valencia del ion.

En las reacciones de oxidación y reducción se observa que hay variación en los números de valencia de los elementos que se combinan con el oxígeno. Así en la reacción.

$$\begin{array}{ccccc} S & + & O_2 & \longrightarrow & S\,O_2 \\ & & & & + \\ o & & o & & 4 \quad 2\times\bar{2} = \bar{4} \end{array}$$

El número de valencia del S pasa de 0 a $+4$ y el del O_2 de 0 a -2.

$$S^\circ \longrightarrow S^{+4}$$
$$O^\circ \longrightarrow O^{=}$$

Concepto electrónico de oxidación y reducción. — Se observa que cuando hay combinación con el oxígeno varía el número de valencia de los elementos reaccionantes. En la reacción

$$\begin{array}{lccccc} & Cu & + & O_2 & \longrightarrow & Cu\,O \\ \text{n.° valencia} & o & & o & & 2^+\,2^- \end{array}$$

El número de valencia del Cu al oxidarse pasa de 0 a + 2 y el del oxígeno de 0 a — 2, por tanto el cobre ha perdido dos electrones

$$Cu^{\circ} \quad -2e \longrightarrow \quad Cu^{+2} \ (oxidación)$$

y en la reacción

$$\begin{array}{lccccccc} & ClH & + & O_2 & \longrightarrow & Cl_2 & + & H_2O \\ \text{n.° valencia} & \overline{1}\ 1^{+} & & o & & o & & \overset{-}{2} \times \overset{+}{1}\ \overset{-}{2} \end{array}$$

se observa que han cambiado de valencia el cloro y el oxígeno

$$Cl^{-} \quad -1e \longrightarrow \quad Cl^{\circ} \ [oxidación]$$

Puede decirse de un modo general que cuando un elemento se oxida *aumenta su número de valencia positiva o disminuye su número de valencia negativa* y para que ocurra esto deben *perderse electrones.*

Los electrones que han perdido el Cu° y el Cl^{-} al oxidarse en las anteriores reacciones han sido ganados en ambos casos por el oxígeno cuyo número de valencia ha pasado de

$$O^{\circ} + 2e \longrightarrow O^{=} \ (reducción)$$

Lo mismo ocurre cuando el Br_2 y el H_2 se combinan

$$\begin{array}{lccccc} & Br_2 & + & H_2 & \longrightarrow & 2BrH \\ \text{n.° de valencia} & o & & o & & \overline{1}\ 1^{+} \end{array}$$

Los cambios de valencia registrados han sido

$$\begin{array}{lcccc} Br^{\circ} & + & 1e & \longrightarrow & Br^{-1} \ (reducción) \\ H^{\circ} & - & 1e & \longrightarrow & H^{+} \ (oxidación) \end{array}$$

Es decir que cuando un elemento se combina con el hidrógeno *(se reduce)* aumenta su número de valencia negativa o disminuye el número de valencia positiva y siempre hay *ganancia de electrones.*

Reacciones de oxidación y reducción. Simultaneidad de los procesos. — Las reacciones de oxidación y reducción se caracterizan, como se ha visto, porque hay cambio de valencia en los elementos reaccionantes. El concepto electrónico de oxidación y reducción permite independizar el fenómeno de la combinación con el oxígeno o con el hidrógeno. Así se observará en la reacción siguiente:

$$\begin{array}{lccccccc} & Cl_3Fe & + & Cl_2Sn & \longrightarrow & Cl_2Fe & + & Cl_4Sn \\ & & & & \longleftarrow & & & \\ \text{n.° valencia} & 3 \times \overset{-}{1}\ \overset{+}{3} & & 2 \times \overset{-}{1}\ \overset{+}{2} & & 2 \times \overset{-}{1}\ \overset{+}{2} & & 4 \times \overset{-}{1}\ \overset{+}{4} \end{array}$$

han cambiado el número de valencia del Fe^{3+} y el Sn^{2+}

$$Fe^{3+} + 1e \longrightarrow Fe^{2+} \quad (reducción)$$
$$Sn^{+2} - 2e \longrightarrow Sn^{+4} \quad (oxidación)$$

Se observa que mientras el Fe^{3+} se ha reducido (ha ganado electrones) el Sn^{2+} se ha oxidado (ha perdido electrones).

Puede deducirse, de modo general, que las reacciones de oxidación y reducción son simultáneas; *siempre que un elemento se oxida otro se reduce.*

Oxidantes y reductores: Fuerza de los mismos. — Los elementos y compuestos *oxidantes* son los capaces de oxidar a otro, es decir de hacerle perder electrones que ellos ganan. El oxidante por tanto se *reduce siempre.* Ejemplo:

$$Mg + O_2 \longrightarrow MgO \qquad O° + 2e \longrightarrow O^{=}.$$

(oxidante, se ha reducido)

Se comportarán como oxidantes todos aquellos elementos que tengan electroafinidad elevada, es decir sean electronegativos y por ello capten electrones. Este carácter es propio de los no metales. Cuanto más electronegativos sean los elementos mayor será su carácter oxidante; así el fluor, el oxígeno, el cloro, el bromo, etc., exhibirán dicho carácter en sentido decreciente.

Se comportan como reductores los elementos que reducen a otros, les hacen ganar electrones que ellos pierden. *El reductor se oxida siempre:*

$$\overset{-\ \ +}{SO_4\ Cu} + Fe \longrightarrow \overset{-\ \ +}{SO_4\ Fe} + Cu$$
$$\overset{-\ \ +}{2\ \ 2} \qquad\qquad \overset{-\ \ +}{2\ \ 2}$$
$$0 \qquad\qquad 0$$

$$Fe° \quad -2e \longrightarrow Fe^{2+} \qquad (reductor, \text{ se oxida})$$

Serán reductores todos los elementos electropositivos, los cuales tienden a ceder electrones, es decir los metales. Cuanto mayor sea el carácter metálico de un elemento más intenso será su carácter reductor.

Igualación de ecuaciones de oxidación y reducción. — Puesto que en las reacciones de oxidación-reducción hay intercambio electrónico, las ecuaciones químicas que las representan pueden igualarse haciendo que el número de electrones ganados por el oxidante sea igual al de electrones cedidos por el reductor. Este intercambio electrónico queda reflejado, como se ha dicho anteriormente, por la variación de los números de valencia de algunos de los elementos reaccionantes.

El método de igualación por el cambio en el número de valencia se funda en igualar los cambios de valencia por adición o substracción de electrones al oxidante y al reductor, respectivamente.

Para la igualación de una ecuación química por dicho método se siguen las normas que a continuación se indican:

1.° Se escriben los números de valencia de cada uno de los elementos del primero y segundo miembros, observándose en cual de ellos se ha registrado cambio en dicho valor; ello permitirá distinguir el oxidante y el reductor.

2.° Se escriben aparte el elemento oxidante con su número de valencia en el primer miembro y separado por una flecha el elemento con el número de valencia que posea en el segundo miembro, se suman los electrones necesarios al primer miembro para igualar las cargas en ambos miembros. Igual se hará con el reductor, pero restando electrones al primer miembro.

3.° Se multiplica la ecuación del oxidante por los electrones cedidos por el reductor y la del reductor por los electrones captados por el oxidante, con lo que se iguala el número de éstos en ambas ecuaciones.

4.° Se suman miembro a miembro ambas ecuaciones obteniéndose los coeficientes del oxidante y reductor y de los productos formados por ambos, se obtienen cuatro coeficientes.

5.° Los coeficientes de las restantes sustancias que intervienen se igualan a partir de los hallados.

Unos ejemplos mostrarán la aplicación del método:

	ClO_3K	+	SO_3K_2	⟶	ClK	+	SO_4K_2
n.° de valencia	$^{+\ -\ +}_{5\ 6\ 1}$		$^{+\ -\ +}_{4\ 6\ 2}$		$^{-\ +}_{1\ 1}$		$^{+\ -\ +}_{6\ 8\ 2}$

Ecuación del oxidante:

$$Cl^{+5} + 6\,(e^-) \longrightarrow Cl^{-1} \qquad \textit{(se reduce)}$$

Ecuación del reductor:

$$S^{+4} - 2\,(e^-) \longrightarrow S^{+6} \qquad \textit{(se oxida)}$$

Ahora se multiplicará por 6 la ecuación del reductor y por 2 la del oxidante, y se sumarán miembro a miembro

$$\begin{array}{l} 2\,(Cl^{+5} + 6\,(e^-) \longrightarrow Cl^{-1}) \\ 6\,(S^{+4} - 2\,(e^-) \longrightarrow S^{+6}) \\ \hline 2\,Cl^{+5} + 6\,S^{+4} \longrightarrow 2\,Cl^{-1} + 6\,S^{+6} \end{array}$$

La ecuación igualada:

$$2\,ClO_3K + 6\,SO_3K_2 \longrightarrow 2\,ClK + 6\,SO_4K_2$$

Uno de los agentes oxidantes más empleados en el trabajo químico es el permanganato potásico ($Mn\,O_4K$) el cual oxida al hierro del sulfato ferroso. La ecuación de oxidación-reducción es:

$$\underset{+\,6\,-\,8\,+\,2}{SO_4Fe} + \underset{+\,7\,-\,8\,+\,1}{Mn\,O_4K} + \underset{+\,6\,-\,8\,+\,2}{SO_4H_2} \longrightarrow \underset{+\,18\,-\,24}{(SO_4)_3Fe_2} + \underset{+\,6}{SO_4Mn} + \underset{+\,6\,-\,8\,+\,2}{SO_4K_2} + \underset{+\,2\,-\,2}{H_2O}$$

Solamente han cambiado el número de valencia del manganeso, que ha pasado de $+\,7$ a $+\,2$, y el del hierro de $+\,2$ a $+\,3$.

Las ecuaciones del oxidante (Mn^{+7}) y reductor (Fe^{+2}) son respectivamente:

$$Mn^{+7} + (5\,e^-) \longrightarrow Mn^{+2}$$
$$Fe^{2+} - 1\,(e^-) \longrightarrow Fe^{+3}$$

Como el Fe^{+3} en el sulfato férrico lleva el subíndice 2, es preciso multiplicar además ambas ecuaciones por dicho número para tener coeficientes pares.

$$1 \times 2\,(Mn^{+7} + 5\,(e) \longrightarrow Mn^{+2})$$
$$5 \times 2\,(Fe^{2+} + 1\,(e^-) \longrightarrow Fe^{+3})$$

$$2\,Mn^{+7} + 10\,Fe^{2+} \longrightarrow 2\,Mn^{+2} + 10\,Fe^{3+}$$

llevando los coeficientes a la ecuación total

$$10\,SO_4Fe + 2\,MnO_4K + 8\,SO_4H_2 \longrightarrow 5\,(SO_4)_3Fe_2 + 2\,SO_4Mn + SO_4K_2 + 8\,H_2O$$

Peso equivalente de oxidación y reducción. Disoluciones valoradas. En las reacciones de oxidación y reducción, por haber cambio electrónico, el concepto de equivalente químico se refiere al número de electrones ganados o perdidos por el oxidante o reductor, respectivamente.

Recordando que el peso equivalente era la cantidad en gramos que se combinaba con 1.008 g H (1 at. g de H) y teniendo en cuenta que un átomo de H puede perder un electrón

$$H^\circ - 1\,(e^-) \longrightarrow H^+$$

Puede obtenerse el peso equivalente de un oxidante o reductor dividiendo el peso atómico o molecular del mismo por el número de electrones ganados o perdidos en la reacción de oxidación y reducción.

Así, en la oxidación del SO_4Fe por el MnO_4K, los pesos equivalentes del oxidante y del reductor serían, respectivamente:

$$\text{Peso equivalente Red.} - \text{ox del } MnO_4K = \frac{158}{5}$$

$$\text{Id.} \quad \text{id.} \quad \text{id.} \qquad SO_4Fe = \frac{151{,}85}{1}$$

Puesto que cinco son los electrones ganados por el Mn^{+7} para transformarse en Mn^{+2}, y el Fe^{+2} pierde un electrón para pasar a Fe^{+3}.

Cuando se preparan disoluciones de agentes oxidantes o reductores, expresando su concentración en normalidad, se disolverá el número de pesos equivalentes red-ox del agente que se trate. Una disolución 0,1 N de MnO_4K como agente oxidante contendrá la décima parte del peso equivalente red-ox del MnO_4K por litro, es decir:

$$0{,}1 \text{ equiv-g} \times \frac{158}{5} \frac{\text{g } MnO_4K}{1 \text{ equiv-g}} = 3{,}16 \text{ g } MnO_4K$$

Ejercicios

1. Definir los conceptos de oxidación y reducción.
2. Escribir tres reacciones de oxidación provocadas por el oxígeno y tres reacciones de reducción provocadas por el hidrógeno.
3. Formular una reacción de oxidación-reducción en la que no intervengan el oxígeno o el hidrógeno.
4. Citar tres elementos capaces de actuar como oxidantes y tres que actúen como reductores.
5. Teniendo en cuenta la posición de los elementos siguientes en la tabla periódica, justificar su posible comportamiento como oxidantes o reductores:

   Fe, Cl, Br, Cr, S, Na, Ti, Cs.

6. Indicar cuál de las reacciones siguientes es de oxidación-reducción y mostrar los cambios de valencia que se produzcan:

$$ClNa + NO_3Ag \longrightarrow ClAg + NO_3Na$$
$$SO_4Cu + Fe \longrightarrow SO_4Fe + Cu$$

$$CaO + CO_2 \longrightarrow CO_3Ca$$
$$Cr_2O_3 + Al \longrightarrow Cr + Al_2O_3$$

7. Igualar por el método del número de valencia las ecuaciones:

$$SO_4H_2 + MnO_2 + BrNa \longrightarrow SO_4Mn + SO_4Na_2 + Br_2 + H_2O$$
$$ClH + O_2 \longrightarrow Cl_2 + H_2O$$
$$BrH + Cl_2 \longrightarrow ClH + Br_2$$
$$MnO_4K + NO_2K + SO_4H_2 \longrightarrow SO_4Mn + SO_4K_2 + NO_3K + H_2O$$

8. Calcular los pesos equivalentes Red-ox del MnO_2, MnO_4K, BrH, NO_2K y ClH en las reacciones anteriores.
9. ¿Qué volumen de disolución 0,25 N de MnO_4K, como oxidante, se obtiene con 15 g de la sal?

13. HIDRÓGENO-OXÍGENO

Hidrógeno. — Fue descubierto por H. Cavendish, quien lo llamó "aire inflamable"; más adelante mostró que al arder con el aire corriente formaba agua; por ello Lavoisier le llamó *hidrógeno* (generador de agua).

Estado natural. — El hidrógeno abunda en el universo: el análisis de la luz emitida por las estrellas indica que están constituidas predominantemente por dicho elemento. El 90 % de la masa del Sol es hidrógeno. En la Tierra abunda menos: de cada 1.000 átomos existentes en la corteza terrestre, 530 son oxígeno, 160 son silicio y 150 hidrógeno. En peso, constituye únicamente un 0,88 % de la corteza terrestre.

La cantidad de hidrógeno no combinada es muy pequeña, apenas una parte de H en 1.000.000 de partes de aire; también se halla en los gases volcánicos. Se encuentra combinado en forma de agua; con el carbono forma los hidrocarburos existentes en los petróleos; también lo tienen los azúcares, aceites, proteínas, los ácidos, los hidróxidos, etc.

Preparación. — La obtención de un elemento químico se realiza, siempre que sea posible, a partir de los compuestos del mismo más abundantes y, por tanto, más baratos. Para obtener hidrógeno se podrá partir del agua o de los ácidos.

En ambas clases de compuestos el hidrógeno se halla en forma de H_3O^+; por tanto, deberá pasar a H°, y para ello precisa captar un electrón:

$$H_3O^+ + 1e^- \longrightarrow H^\circ + H_2O \quad \text{(Reducción)}$$

Para realizar esta reacción se precisará el empleo de agentes reductores, tales como los metales o algunos no metales que sean capaces de actuar como tales.

Métodos industriales. — 1) Se hace pasar sobre C, calentado al rojo, vapor de agua:

$$C \text{ (sólido al rojo)} + H_2O \text{ (vapor)} \xrightarrow{1000^\circ C} CO(g) + H_2(g)$$

$$1\ (C^\circ - 2e \longrightarrow C^{+2})$$
$$2\ (H^+ + 1e \longrightarrow H^\circ)$$
$$\overline{C + 2H^+ \rightarrow C^{+2} + H_2^\circ}$$

La mezcla de monóxido de carbono y de hidrógeno se llama *gas de agua* y se puede emplear como combustible.

Si se hace reaccionar con más vapor de agua, el monóxido se transforma:

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

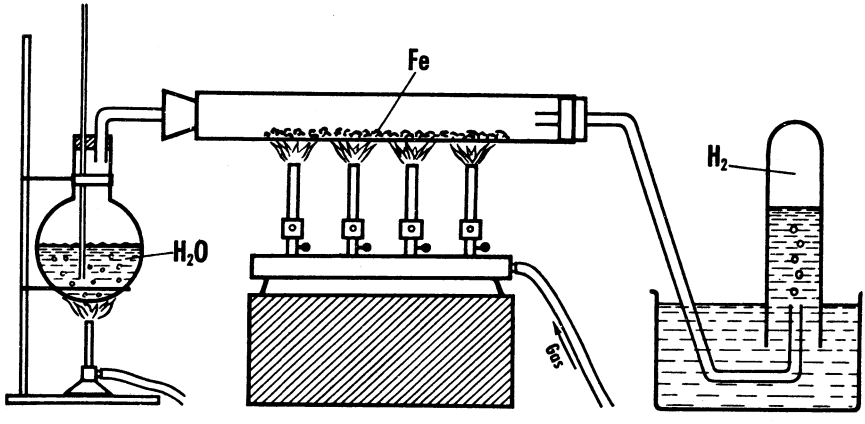


FIG. 63
Descomposición del vapor de agua por el hierro al rojo

Se puede eliminar el CO_2 haciendo burbujear la mezcla gaseosa sobre agua a presión, en la que se disuelve el CO_2.

2) Si se hace pasar vapor de agua sobre hierro calentado al rojo, se produce H, según la reacción (fig. 63):

$$3\ Fe\ (al\ rojo) + 4\ H_2O\ (vapor) \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4\ H_2$$

3) La electrólisis del agua acidulada (SO_4H_2) o con una base (KOH), que actúan como electrólitos (fig. 64):

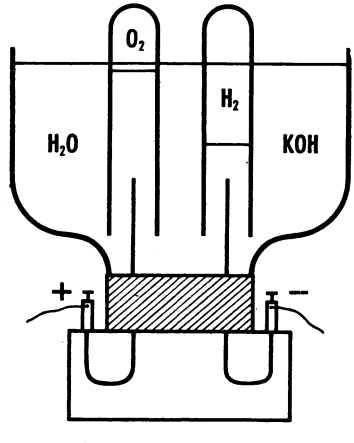


FIG. 64
Electrolisis del agua

$$\text{Anodo } 2\,OH^- - 2e \longrightarrow H_2O + O^\circ \text{ (oxidación)}$$
$$\text{Cátodo } H_3O^+ + 1e \longrightarrow H_2O + H^\circ \text{ (reducción)}$$

El método es aplicable cuando se dispone de electricidad a bajo coste.

Obtención en el laboratorio. — El Na y los metales del mismo grupo en el sistema periódico reaccionan violentamente con el agua. Así:

$$Na + H_2O \longrightarrow Na^+ + OH^- + H^\circ$$
$$Ca + 2\,H_2O \longrightarrow Ca^+ + 2\,OH^- + H_2^\circ$$

el calcio y los otros metales alcalinotérreos reaccionan más lentamente.

El Fe y el Zn se disuelven en ácidos:

$$Fe + 2\,ClH \longrightarrow FeCl_2 + H_2 \quad \begin{cases} Fe^\circ - 2e \longrightarrow Fe^{2+} \\ H^+ + 1e \longrightarrow H^\circ \end{cases}$$

$$Zn + SO_4H_2 \longrightarrow SO_4Zn + H_2 \quad \begin{cases} Zn^\circ - 2e \longrightarrow Zn^{2+} \\ H^+ + 1e \longrightarrow H^\circ \end{cases}$$

Un aparato empleado para producir hidrógeno de modo continuo es el aparato de Kipp (fig. 65). En la bola intermedia reaccionan el ácido y el

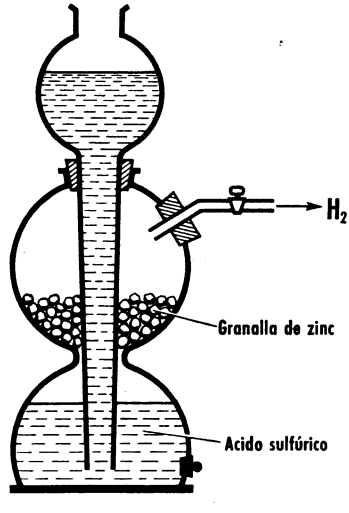


FIG. 65
Aparato de Kipp para producción continua de hidrógeno

metal; si la llave está cerrada, el H_2 que se produce comprime a la disolución de ácido que asciende a la bola superior. Se interrumpe de este modo el contacto entre el metal y el ácido. Si se abre la llave, el peso del

líquido hace salir al hidrógeno y el ácido asciende nuevamente a la bola intermedia. El aparato está siempre dispuesto para su funcionamiento.

Propiedades del hidrógeno. — 1) *Físicas.* — El hidrógeno, a temperatura ambiente, se halla en estado gaseoso, es incoloro, inodoro e insípido. Sus moléculas están constituidas por dos átomos unidos por enlace covalente (H : H).

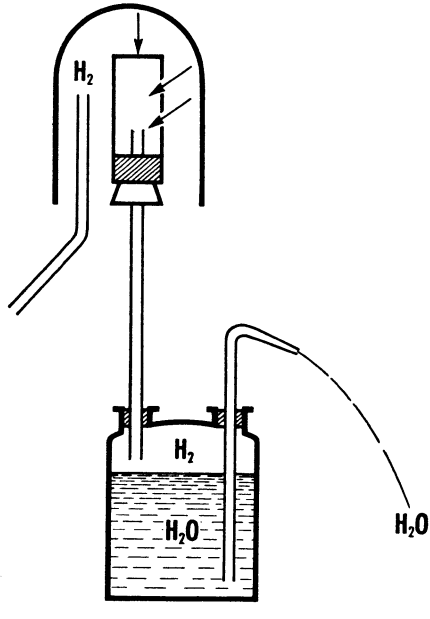


FIG. 66
Difusión del hidrógeno

La formación de la molécula de H_2 a partir de sus átomos es una reacción exotérmica:

$$2\,H \rightarrow H_2 + 103\ \text{K-cal/mol-g}$$

Por esta razón el hidrógeno atómico es más activo químicamente que el H_2 molecular, puesto que para descomponerlo se precisa aporte de energía.

El H_2 es el menos denso de todos los gases; a 0° C y 1 at. la masa de 1 l de H_2 es:

$$\frac{2{,}0159\ \text{g/mol } H_2}{22{,}4\ \text{l/mol } H_2} = 0{,}0899\ \text{g/l}$$

que es 1/14 de la masa de 1 l de aire (1 l de aire = 1,293 g); por ello el elevado poder ascensional del hidrógeno, que ha hecho se emplee para

llenar globos dirigibles y para observaciones meteorológicas. Su gran inconveniente es la inflamabilidad, que puede provocar explosiones.

Debido a su pequeño peso molecular se difunde rápidamente. En la figura 66, la campana está llena de H_2 que se difunde en la célula de porcelana, tendiendo a equilibrarse las presiones del gas en la campana y en la célula. El H_2 que se introduce comprime al agua que sale en forma de chorro fino.

El H_2 hállase sólido a 14,1° K y su punto de ebullición = 20,4° K. Estas temperaturas tan bajas prueban que entre sus moléculas hay muy poca atracción. También debido al carácter covalente de su molécula es muy poco soluble en agua.

El H tiene tres isótopos: protio, deuterio y tritio, ya mencionados (capítulo I).

2) *Químicas.* — El carácter químico del elemento es fundamentalmente electropositivo y reductor. Se combina, por tanto, preferentemente con los elementos no metálicos.

De los halógenos, es con el flúor con quien tiene mayor tendencia a reaccionar:

$$F_2 + H_2 \xrightarrow[\text{luz}]{} F_2H_2 + 63.99 \text{ Kcal/mol}$$
$$Cl_2 + H_2 \longrightarrow 2\,ClH + 22.06 \text{ Kcal/mol}$$

La velocidad de combinación del H_2 y el O_2 a la temperatura ordinaria es muy lenta; pero si se hace saltar una chispa eléctrica, la reacción es rápida y alcanza violencia explosiva. La mezcla de dos volúmenes de hidrógeno y uno de oxígeno se llama *mezcla detonante:*

$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + 68.4 \text{ Kcal/mol-g}$$

Con otros elementos como el S y el N_2 puede combinarse, pero la reacción es mucho más lenta:

$$S + H_2 \rightleftharpoons SH_2$$
$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$$

En la combinación con los no metales el número de valencia del H es + 1. Se combina con los metales alcalinos como el Na, siendo preciso calentar; se forma hidruro sódico:

$$2\,Na + H_2 \xrightarrow{360°C} 2\,Na\,H$$

en ellos el número de valencia del H es − 1.

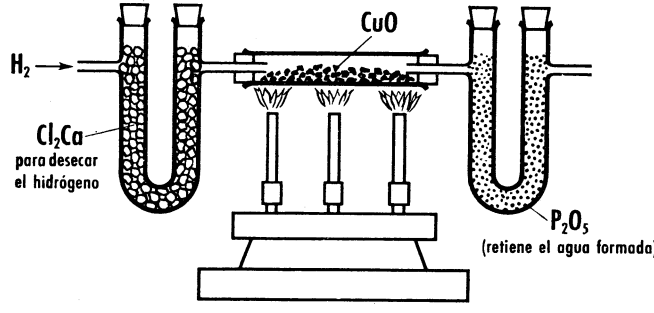


FIG. 67
Reducción del Cu O por el hidrógeno

Reduce los óxidos de metales poco activos como el Cu, Ag, etc., a metal libre (fig. 67):

$$\begin{array}{llll} CuO & + H_2 & \longrightarrow & Cu + H_2O \\ Cu^{+2} & + 2e & \longrightarrow & Cu^{\circ} \\ H^{\circ} & - 1e & \longrightarrow & H^{+} \end{array}$$

Las combinaciones de los no metales y el hidrógeno son los hidruros volátiles (FH, ClH, IH, SH_2, NH_3), tienen enlace covalente.

Los metales alcalinos (Ia) y alcalinotérreos (IIa) forman hidruros metálicos tales como el NaH y CaH_2; tienen enlace iónico.

Aplicaciones del H_2 en la industria. — Su primitiva aplicación para llenar dirigibles y globos, por su gran poder ascensional, ha sido descartada debido a los múltiples accidentes que provoca su inflamabilidad.

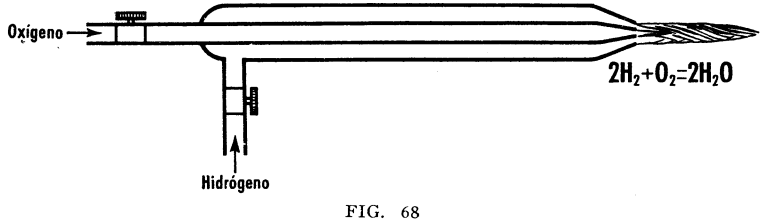


FIG. 68
Soplete oxhídrico

El soplete oxhídrico (fig. 68) está constituido por una corriente de oxígeno e hidrógeno que se combinan en la punta del soplete. Se alcanzan temperaturas de alrededor de 2.000° C, lo que permite fundir los metales. Se utilizan grandes cantidades de hidrógeno en la hidrogenación catalítica de aceites de pescado (cachalote, ballena) para transformarlos en grasas só-

lidas. La hidrogenación catalítica del carbón permite obtener las gasolinas sintéticas.

Asimismo se emplea hidrógeno en la síntesis del cloruro de hidrógeno y amoníaco y en la del metanol.

Oxígeno. Historia. — El oxígeno fue descubierto por C. W. Scheele (1773), que lo llamó "Feuerluft" (aire del fuego); lo obtuvo calcinando manganesa (MnO_2), nitro $(NO_3)_2Ca$ y otros compuestos. Como sus experiencias no fueron publicadas hasta 1777, en el intervalo J. Priestley descubrió, en 1774, el oxígeno calentando óxido mercúrico con una potente lupa. Lavoisier confirmó el descubrimiento, dándole el nombre de *oxígeno* (generador de ácidos).

Estado natural. — Es el elemento más abundante en la corteza terrestre, tanto en peso como en número de átomos, siguiéndole en abundancia el silicio. El 49,5 % en peso de la corteza terrestre es oxígeno.

En estado libre se halla en la atmósfera en forma de moléculas biatómicas; constituye el 20 % en volumen del aire. Combinado forma el agua, siendo uno de los constituyentes más importantes de los minerales y plantas.

Obtención del oxígeno. — Industrialmente se prepara a partir del aire y del agua.

Se obtiene del aire por licuación de éste y destilación fraccionada. Se consigue la licuación del aire por compresiones y expansiones repetidas. De los dos componentes del aire el N_2 hierve a menor temperatura que el O_2, de modo que el vapor que destila es más rico en N_2 que el líquido inicial

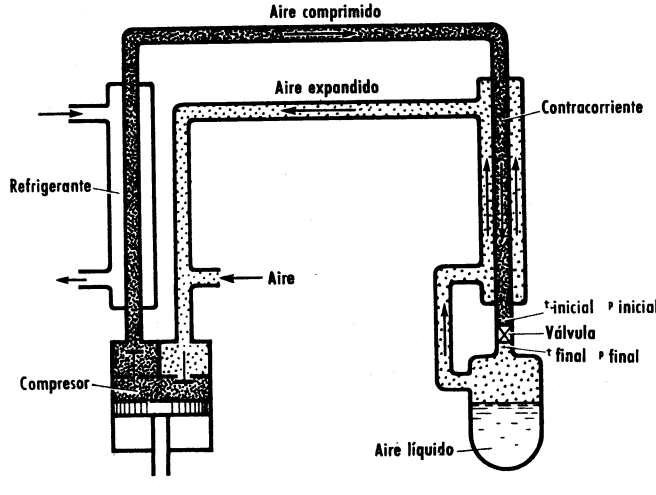


FIG. 69
Producción de aire líquido

y el residuo de destilación se enriquece en O_2; realizando repetidas veces la operación se obtienen O_2 y nitrógeno puros (fig. 69).

La electrólisis del agua acidulada o basificada ya se ha explicado anteriormente.

Si se hace pasar aire (500° C) sobre óxido de bario, éste capta el oxígeno y se forma peróxido de bario, el cual, a temperatura más elevada (700° C), desprende el oxígeno captado:

$$2\,BaO + O_2 \underset{700\,°C}{\overset{500\,°C}{\rightleftharpoons}} 2\,BaO_2$$

En el laboratorio se pueden obtener pequeñas cantidades de oxígeno por calefacción de óxidos de metales nobles (poco activos) o en los que el metal se halle en un elevado estado de valencia:

$$2\,HgO \xrightarrow{\text{calor}} 2\,Hg + O_2$$

$$4\,CuO \longrightarrow 2\,Cu_2O + O_2$$

$$3\,MnO_2 \longrightarrow Mn_3O_4 + O_2$$

$$2\,PbO_2 \longrightarrow 2\,PbO + O_2$$

$$4\,CrO_3 \longrightarrow 2\,Cr_2O_3 + 3\,O_2$$

Obsérvese en todos los casos la disminución del número de valencia del metal ocasionada por la pérdida de O_2.

Calentando sales oxigenadas inestables:

$$2\,ClO_3K \longrightarrow 2\,ClK + 3\,O_2$$

$$2\,NO_3Na \longrightarrow 2\,NO_2Na + O_2$$

También han variado los números de valencia del Cl y del N; ambos se han reducido.

La descomposición del clorato potásico es catalizada por la presencia de MnO_2.

Propiedades del oxígeno. — 1) *Físicas.* — A temperatura ambiente el oxígeno se halla en estado gaseoso, es incoloro, inodoro e insípido. Forma moléculas biatómicas. Es poco soluble en agua (49 cm^3/l), lo suficiente, sin embargo, para subvenir a las necesidades respiratorias de los peces.

El oxígeno líquido tiene color azulado (pto. eb. — 183° C); se solidifica a — 219° C.

2) *Químicas.* — El oxígeno molecular es bastante inerte a la temperatura ambiente, pero a temperatura elevada se descompone la molécula en átomos y reacciona enérgicamente con los elementos:

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

$$Si + O_2 \longrightarrow SiO_2$$

$$4\,As + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,As_2O_3$$

$$2\,Mg + O_2 \longrightarrow 2\,MgO$$

Se combina también con los hidruros y sulfuros, por ejemplo:

$$PH_3 + 2O_2 \longrightarrow PO_4H_3$$
$$2C_2H_6 + 7O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 6H_2O$$
$$2SZn + 3O_2 \longrightarrow 2SO_2 + 2ZnO$$

Cuando la combinación con el oxígeno va acompañada de desprendimiento de luz y calor se llama *combustión.*

Óxidos. — Son las combinaciones del oxígeno y los elementos. Los no metales, al unirse con el oxígeno, forman anhídridos u óxidos ácidos, llamados así porque al disolverse en el agua forman ácidos oxácidos:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad CO_2 + H_2O \rightleftharpoons CO_3H_2$$
$$4P + 5O_2 \longrightarrow 2P_2O_5 \qquad P_2O_5 + 3H_2O \longrightarrow 2PO_4H_3$$

Cuanto más no metálico sea el elemento que forma el anhídrido mayor será el carácter ácido del ácido oxácido producido.

Los metales forman con el oxígeno óxidos metálicos o básicos, porque al reaccionar con el agua dan hidróxidos.

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

Cuanto mayor sea el carácter electropositivo del metal tanto mayor será el carácter básico del hidróxido; es decir, se hallará muy disociada iónicamente en la disolución.

Aplicaciones. — El oxígeno se utiliza en el soplete oxhídrico, ya mencionado, y en el soplete oxiacetilénico, en el que tiene lugar la reacción:

$$2C_2H_2 + 5O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 2H_2O$$

También en el soplete de gas mezclado con el gas del alumbrado.

El oxígeno encuentra aplicación médica en algunas enfermedades en que es preciso acelerar los procesos de oxidación.

En los vuelos a grandes alturas, en que la atmósfera está enrarecida, los aviadores deben respirar el contenido en botellas de acero; análogamente, los buzos y en los submarinos, en los que es preciso renovar la atmósfera empobrecida de oxígeno.

Ozono. — El oxígeno presenta otra forma cuya molécula posee tres átomos: es el ozono, O_3. Cuando un elemento químico se presenta en diversas formas diferenciadas en la magnitud atómica de su molécula o la forma de cristalización, se dice que posee *alotropía.*

Obtención. — La formación de ozono a partir de oxígeno diatómico precisa el aporte de energía; es una reacción endotérmica e irreversible:

$$3O_2 \longrightarrow 2O_3 - 68. \text{ Kcal.}$$

Pero calentando no se forman cantidades apreciables de ozono. Se consigue la obtención de ozono en la práctica mediante una descarga eléctrica. En el laboratorio se hace pasar una corriente de aire a través de un "ozonizador", constituido por unas hojas de estaño unidas a un carrete de inducción, que proporciona una diferencia de potencial elevada (fig. 70).

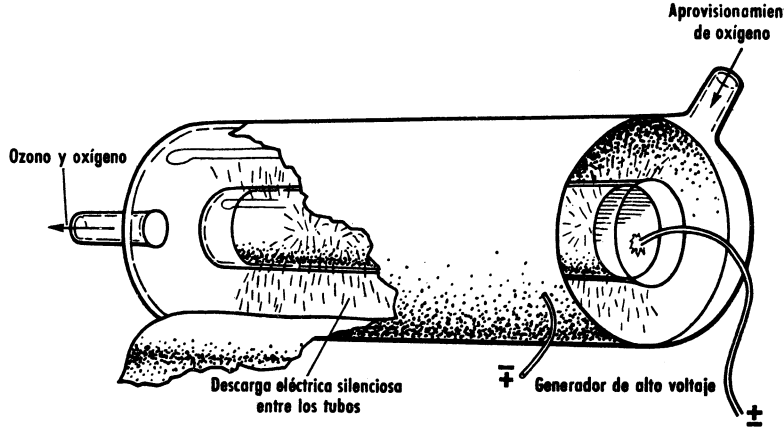


FIG. 70
Ozonizador

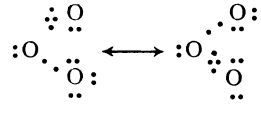
La descarga debe ser oscura, sin producción de chispa, pues si no se produciría descomposición del O_3 por acción de la luz.

El ozonizador debe hallarse a temperatura baja para evitar la descomposición del compuesto formado. En estas condiciones se transforma en O_3 el 5 % del O_2.

Se produce en el laboratorio por reacción entre:

$$2\,MnO_4K + 3\,SO_4H_2\ (conc.) \longrightarrow 2\,SO_4\,Mn + SO_4K_2 + 3\,H_2O + O_2 + O_3$$

Propiedades. — 1) *Físicas.* — Su estado es gaseoso a temperatura ambiente e incoloro. Puede licuarse a — 111,5° C, y cuando se encuentra puro en dicho estado toma color azul oscuro. Es más soluble en agua que el oxígeno. Ambos hechos parecen indicar que la molécula de ozono es de mayor carácter polar que la del oxígeno. Véase las estructuras de la molécula de O_3 en resonancia:



2) *Químicas.* — El ozono es un oxidante más enérgico que el oxígeno; oxida a la Ag a óxido:

$$2\,Ag + O_3 \longrightarrow Ag_2O + O_2$$

Al P y S húmedos los transforma en ácidos:

$$S + H_2O + O_3 \longrightarrow SO_4H_2$$
$$6\,P + 9\,H_2O + 5\,O_3 \longrightarrow 6\,PO_4H_3$$

oxida a los yoduros liberándose yodo:

$$O_3 + 2\,IK + H_2O \longrightarrow O_2 + I_2 + 2\,K\,OH$$

Aplicaciones. — Se emplea como decolorante de sustancias orgánicas, de aceites, ceras, harinas, y para decolorar la pulpa de papel.

Para la depuración bacteriológica de las aguas, utilizándolo en lugar de cloro, tiene la ventaja de no dejar sabor ni residuo alguno.

También se emplea para depurar la atmósfera de lugares muy concurridos.

Peróxido de hidrógeno. — Su existencia fue descubierta por Thenard en 1819 al hacer actuar ácido sulfúrico diluido sobre peróxido de bario:

$$SO_4H_2 + BaO_2 \longrightarrow SO_4Ba \downarrow + H_2O_2$$

la disolución obtenida se destilaba a baja presión, y éste ha constituido el método de obtención hasta hace pocos años.

Puede obtenerse en la electrólisis del SO_4H_2:

Anodo $2\,SO_4^{=} - 2e \longrightarrow S_2O_8^{=}$ (ión persulfato)

Cátodo $2\,H^+ + 2e \longrightarrow H_2^\circ$

La hidrólisis del ion persulfato produce agua oxigenada:

$$S_2O_8H_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,SO_4H_2 + H_2O_2$$

El agua oxigenada se obtiene destilando a baja presión.

Propiedades. — 1) *Físicas.* — Es un líquido incoloro o ligeramente azulado, más denso que el agua; p. e. = 1.44 y solidifica a -1° C. Es viscoso cuando está puro y es soluble en agua en todas las proporciones. Cuando se calienta se descompone.

2) *Químicas.* — En disolución se descompone lentamente:

$$2\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + O_2$$

La velocidad de la reacción de descomposición aumenta por la acción del calor, de los álcalis, del bióxido de manganeso o del enzima catalasa.

La facilidad de liberación de O_2 hace que sea, en general, un oxidante enérgico:

$$SPb + 4\,H_2O_2 \longrightarrow SO_4Pb + 4\,H_2O$$
$$SO_4H_2 + 2\,SO_4Fe + H_2O_2 \longrightarrow (SO_4)_3Fe_2 + 2\,H_2O$$

En todos los casos anteriores el agua oxigenada actúa como oxidante:

$$O_2^{=} + 2e \longrightarrow 2O^{=} \text{ (se ha reducido, es oxidante)}$$

También puede actuar como reductor:

$$2\,MnO_4K + 5\,H_2O_2 + 3\,SO_4H_2 \longrightarrow 2\,SO_4Mn + SO_4K_2 + 8\,H_2O + 5\,O_2$$
$$2\,(Mn^{+7} + 5e \longrightarrow Mn^{+2}) \text{ (se ha reducido, es oxidante)}$$
$$5\,(O_2^{=} - 2e \longrightarrow O_2^{\circ}) \text{ (se ha oxidado, es reductor)}$$
$$2\,Mn^{+7} + 5\,O_2^{=} \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 5\,O_2^{\circ}$$

Debido a su poder oxidante se emplea como antiséptico y decolorante del cabello; modernamente, como blanqueante de tejidos.

Ejercicios

1. Cítense algunas formas en las que se encuentran el hidrógeno y el oxígeno en la naturaleza.
2. Formúlense reacciones de obtención industrial del hidrógeno.
3. Escríbanse ecuaciones de obtención del hidrógeno a partir de metales y agua o ácidos.
4. Explíquese el fundamento de la obtención electrolítica del H_2.
5. ¿A qué se debe el elevado poder ascensional del H_2 y su gran difusibilidad?
6. Escribir cuatro reacciones que muestren el carácter químico del hidrógeno.
7. Cítense dos óxidos y dos sales que calentados desprendan oxígeno.
8. Formúlense las reacciones entre el oxígeno y el Fe, C, Al, B y Si.
9. Escríbanse dos óxidos ácidos, dos básicos y dos anfóteros.
10. ¿Qué diferencias existen entre el oxígeno y el ozono? ¿Qué es alotropía?
11. Mostrar mediante dos reacciones que el agua oxigenada puede actuar como oxidante y reductor.
12. ¿Cuántos gramos de ClO_3K deben calentarse para obtener 15 l de O_2 a 20° C y 1 atm?
13. ¿Cuántos gramos de SO_4H_2 al 20 % y de Al se precisan para obtener 40 g de sulfato de aluminio? ¿Qué volumen de H_2 se produce simultáneamente en condiciones normales de presión y temperatura?
14. ¿A qué temperatura congelará una disolución de agua oxigenada d = 1,1 g/cm³ y 30 % H_2O_2?

14. AZUFRE. ANHÍDRIDO SULFUROSO. ÁCIDO SULFÚRICO

Azufre. Estado natural. — La existencia del azufre es conocida desde los tiempos prehistóricos, habiéndose reconocido como elemento químico por Lavoisier en 1777.

En la naturaleza se halla en estado libre en las regiones volcánicas, Sicilia, formando yacimientos a cielo abierto. Yacimientos subterráneos de azufre elemental se encuentran en Louisiana y Texas (Estados Unidos) y en España, en Libros (Teruel).

Las combinaciones naturales del azufre más importantes son los sulfatos, baritina (SO_4Ba), yeso (SO_4Ca, $2\,H_4O$) y los sulfuros, entre ellos el de mercurio o cinabrio (SHg), del que existen importantes yacimientos en Almadén (Ciudad Real), la blenda (SZn), la galena (SPb), la pirita (S_2Fe) y la calcopirita (S_2CuFe).

. Piritas españolas. — Los yacimientos mineros constituyen una de las principales fuentes de riqueza de un país, si se benefician adecuadamente los productos que de ellos pueden extraerse.

En el subsuelo español abundan las menas sulfuradas aptas para la obtención de metales en unos casos y en otros simplemente para el aprovechamiento del azufre contenido en las mismas.

La blenda o sulfuro de cinc aparece en yacimientos localizados en Torrelavega (Santander) y Reocín (Asturias), obteniéndose el metal en instalaciones anexas.

Los yacimientos de cinabrio (SHg) situados en Almadén (Ciudad Real) se explotan desde los tiempos de la dominación romana de modo ininterrumpido, siendo uno de los yacimientos principales del mundo.

Asimismo existen yacimientos de sulfuro de plomo en Linares y La Carolina (Jaén).

Destacan entre los yacimientos de menas sulfuradas los de pirita de hierro (S_2Fe), que es el disulfuro ferroso. Los más importantes se encuentran localizados en Ríotinto (Huelva), en forma de piritas cupríferas, en explotaciones a cielo abierto; son las más extensas de Europa y se encuentran entre las mayores del mundo. De ellas puede beneficiarse el cobre y también pequeñas cantidades de sulfuros de oro y plata que contienen.

Se utilizan grandes cantidades de piritas como materia prima para la obtención del anhídrido sulfuroso destinado a la fabricación de ácido sulfúrico. Por este motivo se exportan grandes cantidades de pirita a Alemania, Inglaterra, Francia y otros países que no las poseen.

En la actualidad, el óxido de hierro que queda como residuo de la tostación de las piritas, y que anteriormente no encontraba aplicación por contener azufre, se destina a la obtención de hierro.

Obtención del azufre y purificación. – Cuando el azufre se halla en yacimiento a cielo abierto, tal como en Sicilia, se amontona la tierra azufrosa en hornos y se hace arder. El calor desprendido en la combustión de parte del azufre funde el resto, que resbala por una rampa y se recoge en moldes apropiados de madera húmeda, obteniéndose barras de 50 o 60 kg que contienen impurezas (fig. 71). El azufre obtenido por este rústico pro-

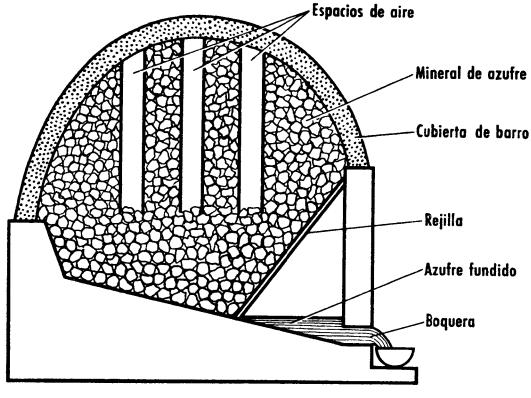


FIG. 71
Obtención de azufre por el método de los "calcaroni"

cedimiento se purifica por destilación en retortas de hierro; los vapores pasan a una cámara de ladrillo en cuyas paredes frías se condensa el azufre en forma de polvo llamado *flor de azufre.*

En Louisiana y Texas, en donde el azufre se halla en yacimientos cuya profundidad es de 300 m, se sigue el método de H. Frasch. Se funda en la introducción de tres tubos concéntricos, el mayor de unos 20-25 cm de diámetro, hasta llegar a la capa de azufre. Por el tubo externo se introduce vapor de agua a presión y 160-170° C, el cual funde al azufre. Por el tubo más interior se introduce aire a presión (28 atms) caliente, formándose espuma que impulsa a la suspensión de azufre en agua que asciende por el tubo intermedio. En la superficie se deja enfriar en grandes tanques de madera, obteniéndose bloques de azufre muy puro (99,5 % de S) que no precisan purificación por destilación. Una instalación de este tipo produce 500 Tm de azufre por día. Merced a este procedimiento, los EE. UU. se han colocado a la cabeza de la producción mundial de azufre (fig. 72).

Modernamente se obtiene también azufre de los gases naturales. En los yacimientos de Lacq (Francia) los hidrocarburos gaseosos contienen un 15 % de sulfuro de hidrógeno, el cual se separa de los hidrocarburos en

primer lugar y posteriormente se somete a una combustión controlada en presencia de aire, sobre un catalizador a base de alúmina:

$$2\,SH_2 + O_2 \xrightarrow[Al_2O_3]{} S + 2\,H_2O$$

El azufre obtenido por este procedimiento es del 99,98 % de pureza.

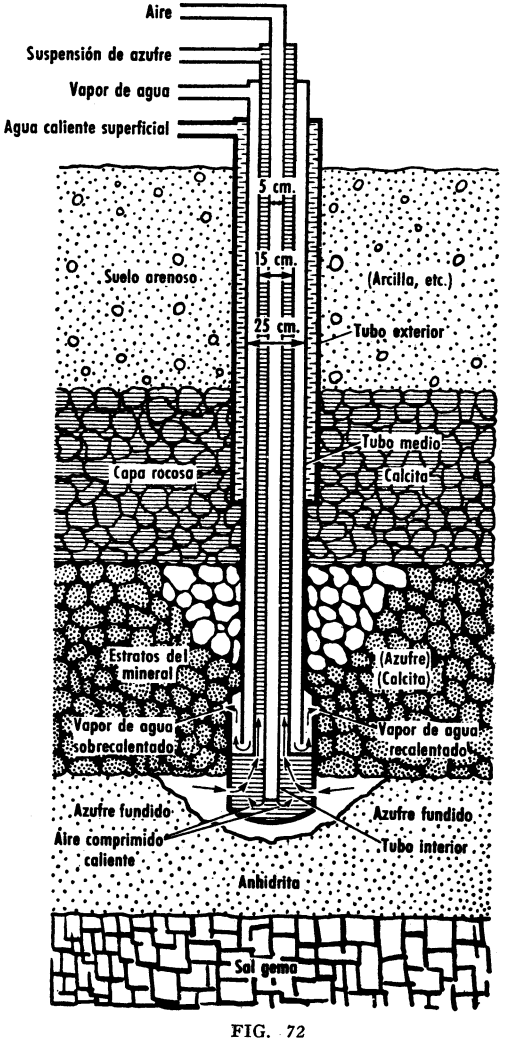


FIG. 72
Método Frasch para obtención de azufre

Propiedades físicas. Variedades cristalinas. — El azufre puede hallarse en los tres estados de la materia. Hasta 95,6° C se halla en forma sólida llamada azufre rómbico o S_α (cristales del sistema rómbico), de color amarillo; es insoluble en agua y soluble en sulfuro de carbono. Su molécula está constituida por ocho átomos que forman un anillo (fig. 73). Como se observa, los átomos se hallan en dos planos.

La forma de los cristales es la que se observa en la figura 74.

Por encima de 95,6° C el azufre rómbico se transforma en azufre monoclínico o S_β Si el azufre fundido se deja enfriar lentamente se obtienen agujas monoclínicas transparentes (fig. 75). Cuando la temperatura desciende por debajo de 95,6° C, las agujas se vuelven opacas y el azufre se transforma en la variedad rómbica. A la temperatura de cambio se le llama temperatura de *transición*. Además del sistema de cristalización se diferencian los dos tipos de azufre en la densidad de los cristales. El azufre monoclínico funde a 119° C.

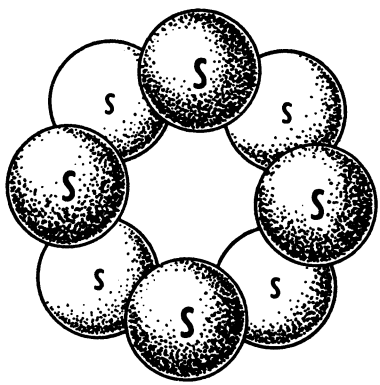


FIG. 73
Molécula S_8

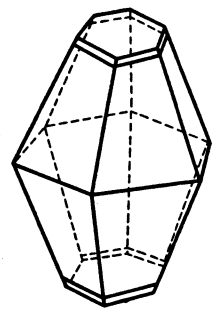


FIG. 74
Azufre rómbico

Al calentar azufre a temperatura superior a 119° C experimenta una serie de cambios: al principio es un líquido amarillo pálido y muy fluido que se espesa y oscurece cuando la temperatura es superior a 160°. Su viscosidad disminuye al aproximarse al punto de ebullición (444,6° C). Si este líquido se vierte sobre agua se produce azufre amorfo o plástico.

En estado líquido, las variaciones de viscosidad se atribuyen a que al romperse los anillos de S_8, los fragmentos pueden formar cadenas de hasta 100 átomos de S (aumento de viscosidad), las cuales, al ascender la temperatura, se romperían en fragmentos menores y se produciría por ello el descenso de viscosidad a elevada temperatura.

Las tres variedades de S en estado sólido se diferencian en la forma de cristalización y, por tanto, en la forma de distribuirse sus átomos. Constituyen un caso de *alotropía*, y las variedades, formas *alotrópicas*. Como se ha visto, las formas alotrópicas del azufre pueden transformarse unas en otras al variar la temperatura, pero no pueden coexistir. A este tipo de alotropía se le llama *enanciotropía*, siendo un proceso reversible.

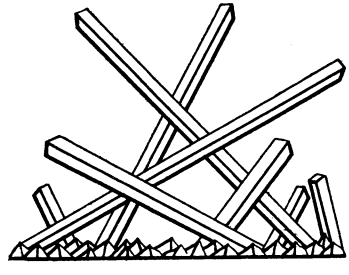


FIG. 75
Azufre monoclínico

Propiedades químicas. — Dado el carácter no metálico y electronegativo del azufre, tenderá a combinarse con los elementos más electropositivos, pudiendo hacerlo también con los más electronegativos que él.

Calentando S en polvo con los metales pulverizados forma sulfuros, siendo las combinaciones fuertemente exotérmicas:

$$\begin{aligned} Mg + S &\longrightarrow SMg \\ 2\,Al + 3\,S &\longrightarrow S_3Al_2 \\ Fe + S &\longrightarrow S\,Fe \end{aligned}$$

El cobre arde en el vapor de azufre produciendo luz:

$$S + Cu \longrightarrow S\,Cu.$$

En todas estas combinaciones actúa como oxidante y las combinaciones formadas tienen enlace iónico:

$$S^\circ + 2e \longrightarrow S^=$$

Con el hidrógeno se combina difícilmente, formándose pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno:

$$S + H_2 \rightleftharpoons SH_2$$

También se combina con el cloro, el cloruro de azufre formado es un líquido rojizo:

$$Cl_2 + S \longrightarrow Cl_2S$$

Arde en el aire con llama azulada:

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

El vapor de azufre se combina con el carbono al rojo, formándose sulfuro de carbono, líquido de olor repugnante y que posee propiedades de disolvente:

$$2\,S + C \longrightarrow S_2C$$

Las combinaciones del S con los elementos no metálicos poseen enlace covalente.

Aplicaciones del azufre. — Se emplean grandes cantidades de azufre elemental en la producción de insecticidas, fertilizantes, papel y en la vulcanización del caucho. Mezclando flor de azufre con carbón y nitrato potásico se obtiene pólvora de cañón. La suspensión de azufre con lechada de cal es empleada como fungicida, para riego de las hojas de plantas. Se utiliza también en la obtención de cementos mezclado con arena y como elemento combustible en algunos tipos de cerillas.

La mayor parte del azufre se convierte en anhídrido sulfuroso para la fabricación del ácido sulfúrico o la obtención de sulfitos, que se emplean como decolorantes en la industria del papel o para preservar los vinos de fermentaciones extemporáneas. Antes de proceder a llenar los barriles con vino se suele desinfectar el recipiente quemando azufre.

En medicina se emplea para el tratamiento de afecciones cutáneas.

Anhídrido sulfuroso y ácido sulfuroso. — Se encuentra en la naturaleza en los gases procedentes de emanaciones volcánicas, y disuelto en algunas aguas termales y en la atmósfera de las zonas industriales, procedente del azufre contenido en el carbón.

Obtención. — En la industria se produce en grandes cantidades quemando azufre en el aire:

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

Por la combustión de sulfuros en el aire *(tostación)*.

$$2\,SZn + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,SO_2 + 2\,ZnO$$

$$3\,S_2Fe + 8\,O_2 \xrightarrow{1000\,^\circ C} 6\,SO_2 + Fe_3O_4$$

En el laboratorio se obtiene por reacción de doble descomposición entre un sulfito o un bisulfito y otro ácido más fuerte:

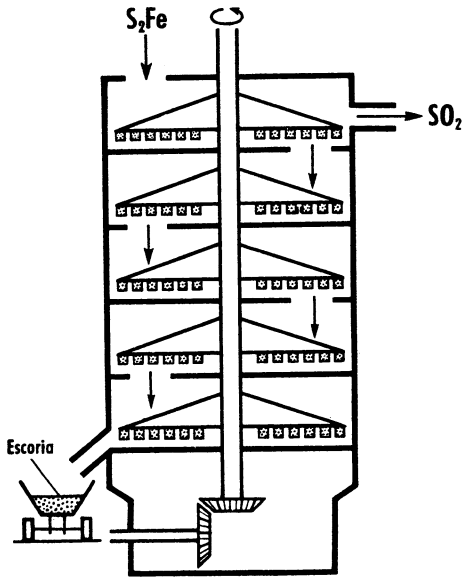


FIG. 76
Horno de tostación de piritas

$$SO_3Na_2 + 2\,ClH \longrightarrow 2\,ClNa + SO_2\uparrow + H_2O$$

el ácido sulfuroso que se formaría (SO_3H_2) se descompone inmediatamente.

Por reducción del ácido sulfúrico concentrado y caliente con metales (Cu o Ag) que no desplacen al hidrógeno o con S:

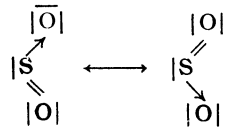
$$2\,SO_4H_2 + Cu \text{ —— } SO_2 + SO_4Cu + 2\,H_2O$$
$$2\,SO_4H_2 + S \text{ —— } 3\,SO_2 + 2\,H_2O$$

Propiedades. — 1) *Físicas.* — A temperatura ambiente es gaseoso, incoloro, de olor picante e irritante, siendo su densidad dos veces superior a la del aire. Hierve a — 10° C y puede solidificarse a — 75,5° C.

Se disuelve en agua: 1 vol. de agua disuelve en C. N. 80 vol. de SO_2; pero la disolución no cumple la ley de Henry, y conduce la corriente eléctrica.

El anhídrido sulfuroso se puede licuar enfriándolo por debajo de — 10° C; tiende a evaporarse rápidamente a la temperatura ordinaria, absorbiendo gran cantidad de calor. En estado líquido es mal conductor de electricidad.

Su molécula posee enlace covalente; su estructura electrónica en resonancia puede formularse:



2) *Químicas.* — La disolución de anhídrido sulfuroso en agua se comporta como un ácido diprótico débil:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows SO_3H_2$$
$$SO_3H_2 + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{ión bisulfito}}{SO_3H^-} + H_3O^+$$
$$SO_3H^- + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{ión sulfito}}{SO_3^=} + H_3O^+$$

La primera ionización es más fuerte que la segunda. El ácido puro no se ha podido aislar, existiendo sólo en disolución. Sus sales, sulfitos y bisulfitos son estables y pueden cristalizarse. Los que más se emplean son los de sodio y potasio.

Tanto en disolución como en estado gaseoso es reductor enérgico y también lo son sus sales.

Las disoluciones se oxidan lentamente a ácido sulfúrico:

$$2\,SO_2 + O_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,SO_4H_2$$

reduce al permanganato potásico, al yodo y al dicromato potásico:

$$2\,MnO_4K + 5\,SO_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,SO_4Mn + SO_4K_2 + 2\,SO_4H_2$$
$$I_2 + SO_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,IH + SO_4H_2$$
$$Cr_2O_7K_2 + 3\,SO_2 + SO_4H_2 \longrightarrow (SO_4)_3Cr_2 + SO_4K_2 + H_2O$$

En estado gaseoso se combina con el SH_2 rápidamente en presencia de un catalizador, asbesto platinado:

$$SO_2 + 2\,SH_2 \longrightarrow 3\,S + 2\,H_2O$$
$$(S^{+4} + 4e \longrightarrow S^\circ) \text{ oxidante}$$
$$2\,(S^= - 2e \longrightarrow S^\circ) \text{ reductor}$$
$$S^{+4} + 2\,S^= \longrightarrow 3\,S^\circ$$

actuando aquí como oxidante.

Las propiedades de anhídrido se manifiestan en la reacción con disolución de álcalis:

$$SO_2 + 2\,NaOH \rightarrow SO_3Na_2 + H_2O$$

o con disoluciones de CO_3Na_2:

$$SO_2 + CO_3Na_2 \longrightarrow SO_3Na_2 + CO_2$$

los bisulfitos se obtienen saturando con SO_2 las disoluciones de sulfitos:

$$H_2O + SO_2 + SO_3Na_2 \rightleftarrows 2\,SO_3HNa$$

Reconocimiento. — Por su olor característico a pajuelas. Al pasar anhídrido sulfuroso sobre disolución violeta de permanganato potásico se decolora y lo mismo ocurre con la disolución anaranjada de dicromato potásico, que se torna verde esmeralda.

Aplicaciones. — El gas sulfuroso se emplea para la fabricación de ácido sulfúrico. En la desinfección de cubas y tinajas en la elaboración del vino. Como decolorante de la pasta de papel y para el blanqueo de paja o tejidos.

Debido a su gran calor de evaporación se emplea como líquido refrigerante en neveras.

En el comercio se vende en estado líquido embotellado en cilindros de acero y bien seco para evitar la corrosión del hierro.

Ácido sulfúrico. — Conocido ya desde el siglo XV, en que fue descubierto por el alquimista Basilio Valentin, es la sustancia más importante desde el punto de vista químico dado su amplio consumo.

Se produce por dos métodos: I) Proceso de contacto. II) Proceso de las cámaras de plomo.

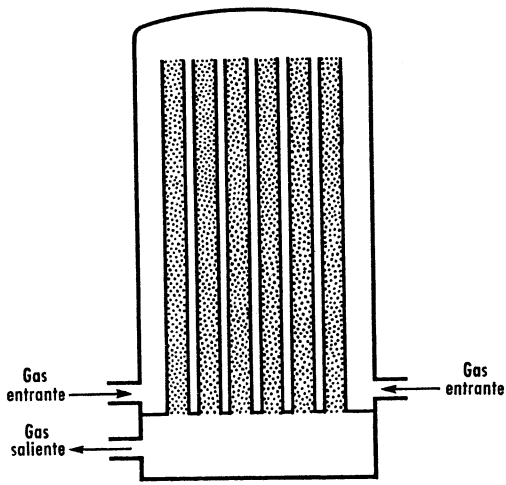


FIG. 77
Torre de contacto

Proceso de contacto. — En este método se combina el anhídrido sulfuroso, procedente de la tostación de piritas, con el oxígeno en presencia de un catalizador, formándose anhídrido sulfúrico, que se absorbe en ácido sulfúrico diluido:

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3 + 45000 \text{ cal}$$

La reacción es reversible y exotérmica, realizándose a temperatura ambiente con gran lentitud. Si se aumentase la temperatura, el equilibrio se desplazaría hacia el primer miembro, con lo que disminuiría la formación de SO_3. Es preciso trabajar a baja temperatura (450° C) y en presencia de catalizadores para aumentar la velocidad. El aumento de presión favorecerá la formación de SO_3, pues de tres volúmenes en el primer miembro se pasa a dos volúmenes en el segundo; se suele trabajar de 1,5 a 1,7 atms. El aumento de la concentración de O_2 favorecerá el desplazamiento del equilibrio hacia el segundo miembro.

Se opera a 450° C en presencia de catalizadores (asbesto de platino o V_2O_5), a presión de 1,5-1,7 atm. y con exceso de O_2.

Se precisa emplear SO_2 muy puro exento de polvo y anhídrido arsenioso, que envenenaría el catalizador, y bien seco. La mezcla de SO_2 y O_2 llega a la cámara de catálisis (fig. 77) y atraviesa por el lecho del catalizador, alcanzando la mezcla reaccionante el equilibrio. Los gases salientes se recogen sobre SO_4H_2:

$$SO_3 + SO_4H_2 \longrightarrow S_2O_7H_2 \text{ ácido pirosulfúrico »oleum«}$$

que luego se diluye en agua:

$$S_2O_7H_2 + H_2O \longrightarrow 2\,SO_4H_2$$

El ácido obtenido es prácticamente puro y en la actualidad el método está desplazando al clásico de las cámaras de plomo.

Proceso de cámaras de plomo. — Se funda en la combinación del gas sulfuroso con el O_2 y el H_2O en presencia de óxidos de nitrógeno (N_2O_3), que actúan de catalizador.

La instalación en la que se obtiene el ácido sulfúrico (fig. 78) consta de un horno rotatorio en el que se tuesta la pirita y una cámara depuradora de polvos. Una parte del gas sulfuroso reacciona con el ácido nítrico que se añade por la parte superior de la torre de Glover, obteniéndose óxidos de nitrógeno:

$$2\,NO_3H + 2\,SO_2 + H_2O \rightleftarrows N_2O_3 + 2\,SO_4H_2 \quad \left\{ \text{Producción del catalizador} \right.$$

La mezcla gaseosa formada por el anhídrido sulfuroso, el oxígeno y los óxidos de nitrógeno penetra en la torre de Glover; ésta se halla rellena de ladrillos de material resistente al ácido. Los gases ascienden por ella y reciben una lluvia de ácido sulfúrico diluido que procede de las cámaras de plomo. El objeto de esta torre es aprovechar el contenido calorífico del gas sulfuroso entrante para la concentración del ácido sulfúrico diluido, y por su fondo se extrae el ácido sulfúrico concentrado.

El relleno de la torre permite hacer más íntimo el contacto entre el gas sulfuroso ascendente y la lluvia de sulfúrico diluido.

Los gases pasan a las cámaras de plomo, en donde reciben una lluvia abundante de agua.

En primer lugar se forma sulfato ácido de nitrosilo

$$2\,SO_2 + O_2 + H_2O + N_2O_3 \longrightarrow 2\,SO_4HNO$$

que se hidroliza inmediatamente.

$$2\,SO_4HNO + H_2O \longrightarrow 2\,SO_4H_2 + N_2O_3$$

En la cámara se forma una lluvia de sulfúrico diluido, que se extrae por su fondo, enviándose a la parte superior del Glover para que caiga en forma de lluvia sobre los gases entrantes. Los gases que no han reaccionado en la primera cámara completan su reacción en las siguientes y no deben con-

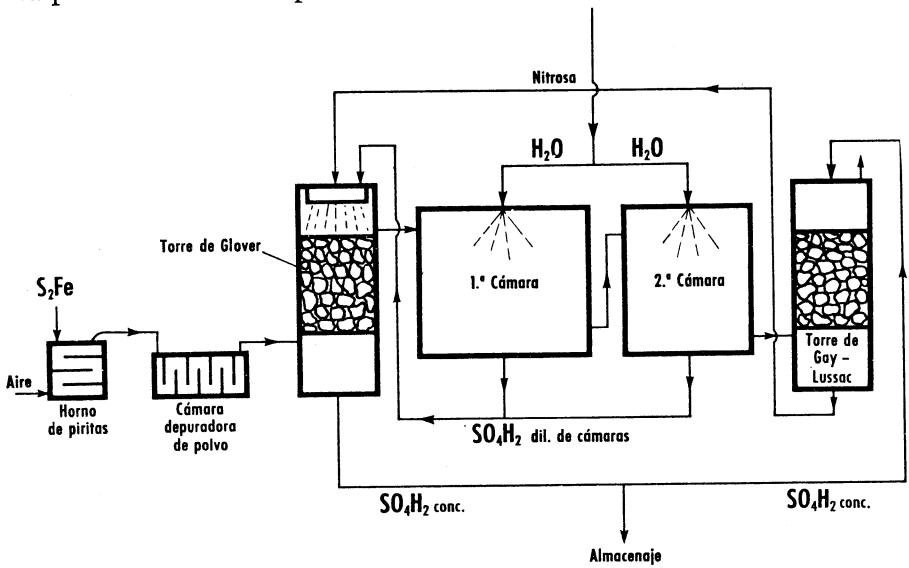


FIG. 78
Esquema de fabricación del ácido sulfúrico por cámaras de plomo

tener finalmente sino oxígeno, apenas SO_2 y los óxidos de nitrógeno que actuaran como catalizadores. Estos gases entran por la parte inferior de la Torre de Gay Lussac, que también se halla rellena de ladrillos resistentes a la acción de los ácidos, y reciben desde su parte superior una lluvia de ácido sulfúrico concentrado. Se forma sulfato ácido de nitrosilo o *nitrosa*, que se extrae por el fondo y se lleva, mediante bombas, a la parte superior de la torre de Glover en donde se deja caer, junto con el ácido sulfúrico diluido de cámaras, sobre el gas sulfuroso entrante. Con el agua del ácido sulfúrico diluido de las cámaras se hidroliza la nitrosa, incorporándose los

óxidos de nitrogeno a la mezcla reaccionante. Así se completa el ciclo del catalizador.

El ácido sulfúrico que se obtiene en el Glover es de, aproximadamente, un 98 por 100 riqueza; contiene impurezas, principalmente arsénico, por lo que no puede dedicarse a determinas industrias.

Propiedades. — 1) *Físicas.* El producto puro es un líquido incoloro a temperatura ambiente, de aspecto oleoso, p. e. = 1.84. Solidifica a 10,49°C en forma de cristales hexagonales incoloros. Se descompone por la acción del calor en las proximidades de su punto de ebullición 330°C produciendo humos blancos de anhídrido sulfúrico.

$$SO_4H_2 \longrightarrow SO_3 + H_2O$$

El ácido sulfúrico es soluble en agua en todas las proporciones, siendo la disolución fuertemente exotérmica, incluso llega a hervir la disolución. Por dicho motivo al añadir agua sobre el ácido sulfúrico concentrado se producen salpicaduras producidas por la ebullición repentina de las gotas de disolución que se forman, *nunca se debe añadir el agua sobre el ácido.* Se añade poco a poco ácido sobre el agua evitándose así las salpicaduras.

2) *Químicas.* El ácido sulfúrico concentrado es un deshidratante enérgico; carboniza el papel, la madera y los azúcares.

$$\underset{\text{celulosa o almidón}}{(C_6H_{10}O_5)n} \longrightarrow 6nC + 5nH_2O$$

$$\underset{\text{glucosa}}{C_6H_{12}O_6} \longrightarrow 6\,C + 6\,H_2O$$

por la misma razón produce graves quemaduras en contacto con la piel.

Pueden desecarse gases haciéndolos burbujear a su través, por ejemplo: cloro y anhídrido sulfuroso.

El ácido sulfúrico concentrado y caliente tiene propiedades oxidantes sobre metales como el Cu, Hg, Ag y sobre no metales como el C y el S.

$$2\,SO_4H_2 + Hg \longrightarrow SO_4Hg + SO_2 + 2\,H_2O$$
$$2\,SO_4H_2 + C \longrightarrow 2\,SO_2 + CO_2 + 2\,H_2O$$

En disolución diluida actúa como un ácido diprótico fuerte.

$$SO_4H_2 + H_2O \longrightarrow SO_4H^- + H_3O^+$$
$$SO_4H^- + H_2O \longrightarrow SO_4^= + H_3O^+$$

Reacciona con los metales activos produciendo sales e hidrógeno.

$$SO_4H_2 + Fe \longrightarrow SO_4Fe + H_2$$
$$SO_4H_2 + Sn \longrightarrow SO_4Sn + H_2$$

y así mismo con los óxidos, bases y sales.

$$SO_4H_2 + MgO \longrightarrow SO_4Mg + H_2O$$
$$3\,SO_4H_2 + 2\,Fe(OH)_3 \longrightarrow (SO_4)_3Fe_2 + 6\,H_2O$$
$$SO_4H_2 + CO_3Na_2 \longrightarrow SO_4Na_2 + CO_2 \uparrow + H_2O$$

Aplicaciones. — Se emplea ácido sulfúrico concentrado para obtener los ácidos clorhídrico, nítrico y fosfórico

$$SO_4H_2 + ClNa \longrightarrow SO_4HNa + ClH \uparrow$$

Para la obtención de abonos principalmente sulfato amónico y superfosfatos

$$SO_4H_2 + 2\,NH_3 \longrightarrow SO_4(NH_4)_2$$
$$SO_4H_2 + (PO_4)_2Ca_3 \longrightarrow \boxed{SO_4Ca + (PO_4H_2)_2Ca}$$

Superfosfatos

En la obtención de sulfatos de hierro y de zinc, para el decapado de planchas metálicas que han de destinarse a recubrimientos electrolíticos o pintarse, en la fabricación de pinturas, plásticos, explosivos, etc.

Sulfatos. — El ácido sulfúrico por ser ácido diprótico forma dos series de sales; sales ácidas o bisulfatos y sales disubstituidas o sulfatos.

Los sulfatos ferroso, de zinc y cobre cristalizan con 7 ó 5 moléculas de agua y se llaman *vitriolos*

$SO_4Zn,\ 7\,H_2O$	vitriolo blanco
$SO_4Fe,\ 7\,H_2O$	vitriolo verde
$SO_4Cu;\ 5\,H_2O$	vitriolo azul

Se llaman alumbres a los sulfatos dobles de un metal trivalente y uno monovalente, cristalizados con 12, 18 ó 24 moléculas de agua.

$(SO_4)_2\ Al\ K,\ 24\,H_2O$	Alumbre potásico (sulfato alumínico potásico)
$(SO_4)_2\ Cr\ K,\ 24\,H_2O$	Alumbre crómico (sulfato crómico potásico)
$(SO_4)_2\ Fe\ (NH_4),\ 18\,H_2O$	Alumbre férrico (sulfato férrico amónico)

Los sulfatos son solubles a excepción de los de plomo, calcio, estroncio y bario.

Reconocimiento. — Al añadir a una disolución de ácido sulfúrico o de un sulfato unas gotas de disolución de cloruro bárico aparece un precipitado blanco de sulfato de bario.

Ejercicios

1. Formular las reacciones entre el azufre y el Fe, Hg, Na, H_2 y Br_2.
2. ¿Cuáles son las diferencias entre las distintas formas de azufre?
3. Formular las reacciones de obtención del gas sulfuroso mediante el sulfito potásico

y el ácido bromhídrico; el ácido sulfúrico y el mercurio y el ácido sulfúrico y el carbono.

4. Mostrar el carácter ácido del anhídrido sulfuroso mediante dos reacciones.
5. Escribir alguna reacción que permita comprobar el carácter reductor del anhídrido o del ácido sulfuroso, igualándola por el método del cambio de valencia.
6. Completar las reacciones entre el ácido sulfúrico diluido y el CaO, NO_3K, SK_2, CO_3HNa y Al.
7. Demostrar que el ácido sulfúrico actúa como oxidante en la reacción con el ácido bromhídrico e igualar la ecuación química:

$$SO_4H_2 \text{ (conc)} + BrH \longrightarrow SO_2 + Br_2 + H_2O$$

8. ¿Qué peso de azufre debe arder con 100 l de O_2(CN) y qué volumen de gas en idénticas condiciones se obtiene?
9. ¿Qué volumen de O_2(CN) y peso de S_2Fe se precisan para obtener 300 m^3 de gas sulfuroso (CN)?
10. Calcular el peso de ácido sulfúrico del 98 % necesario para obtener 5 l de disolución 0,2 N.
11. ¿Cuántos cm^3 de ácido sulfúrico 5 N se precisan para neutralizar a 20 cm^3 de NaOH 0,25 N?

15. EL AIRE. GASES NOBLES. NITRÓGENO

Historia. — El aire fue considerado como uno de los cuatro elementos por los filósofos griegos junto con el agua, la tierra y el fuego.

Solamente a partir de la segunda mitad del siglo XVIII se pudo demostrar por Priestley, Cavendish, Scheele y Lavoisier, que se trataba de una mezcla de oxígeno y de nitrógeno.

Composición del aire. — Los componentes que figuran en el aire en mayor cantidad son el nitrógeno y el oxígeno, figurando en cantidades menores el anhídrido carbónico y los gases nobles.

Si bien las proporciones de oxígeno y nitrógeno se mantienen sensiblemente constantes, cualquiera que sea el lugar considerado, existen en el aire otros componentes cuyas cantidades varían según los lugares. Este es el caso del anhídrido carbónico cuya concentración aumenta en el aire en las proximidades de grandes instalaciones fabriles; el del vapor de agua cuya proporción será mayor en las zonas próximas a los océanos o en aquellas en que por la prolongada insolación diurna se produzca una intensa evaporación y será menor en las regiones continentales alejadas de las costas. Así mismo el aire de las zonas fabriles muestra un contenido en anhídrido sulfuroso superior al de las zonas montañosas o alejadas de aquéllas. En las zonas urbanas y fabriles el aire contiene partículas de polvo en suspensión coloidal que dan origen algunos tipos especiales de nieblas como el "smog" característico de Londres.

Asimismo en el aire de las grandes ciudades, en las que el tránsito de vehículos con motor de explosión es intenso, se determina la presencia de

monóxido de carbono y de hidrocarburos, procedentes ambos de una combustión incompleta del petróleo.

Si bien las cantidades de SO_2, CO, polvo, etc., son mínimas, en ciertos casos pueden llegar a ser peligrosas para la vegetación o los seres vivos. En el caso del anhídrido sulfuroso se observa la muerte de la vegetación de las zonas próximas a fábricas que lo lancen habitualmente a la atmósfera.

La composición centesimal del aire se halla reflejada en la siguiente Tabla

Composición del aire seco

COMPONENTE	COMPOSICION CENTESIMAL	
	En volumen	En peso
Nitrógeno	78,03	75.58
Oxígeno	20,99	23.00
Anhídrido carbónico	0,03	0.05
Argon	0,93	1.28
Otros gases inertes	0,002	0.001
Hidrógeno	0,01	0.001

Ciclo del oxígeno y del nitrógeno

De los componentes del aire el oxígeno es el único que manifiesta actividad respecto a los seres vivos. El aumento de la proporción de oxígeno determina la intensificación de los procesos vitales; por ello el nitrógeno actúa como diluyente del oxígeno atmosférico.

El consumo de oxígeno es elevado; aparte del consumido en la respiración de los animales, se consume en las combustiones y en los procesos de degradación de la materia orgánica. En la mayor parte de ellos se produce anhídrido carbónico.

La variación de proporciones del oxígeno y anhídrido carbónico haría irrespirable la atmósfera sino fuese porque mediante el proceso de fotosíntesis las plantas verdes, que poseen clorofila, absorben anhídrido carbónico y sintetizan los azúcares necesarios para la vida de la planta y para la formación de sus tejidos, expulsando oxígeno. De este modo las proporciones de oxígeno y anhídrido carbónico se mantienen constantes.

El nitrógeno es uno de los constituyentes principales de la materia viva. El contenido en la atmósfera no es asimilable de modo directo por los animales ni por la mayor parte de las plantas, a excepción de algunas leguminosas que poseen en los nódulos de sus raíces bacterias nitrificantes. Asimismo, el suelo se enriquece en nitrógeno mediante grupos de bacterias no simbióticos; uno de ellos es el azotobacter. Unas y otras transforman el nitrógeno atmosférico en nitratos solubles que asimila la planta por sus raíces.

En cultivos intensivos la tierra se va empobreciendo en nitrógeno, por lo que es preciso fijar el existente en la atmósfera transformándolo en amo-

níaco, por métodos químicos, y éste en ácido nítrico y nitratos que ya serán asimilables por la planta.

Los animales consumen las plantas asimilando el nitrógeno. Una parte aparece en los productos de degradación de su metabolismo, principalmente en la orina, en forma de urea ($CO(NH_2)_2$). La putrefacción de la materia orgánica de origen vegetal o animal, devuelve al suelo el nitrógeno, que se transforma en nitratos, quedando disponible nuevamente para ser asimilado por los vegetales (Fig. 79).

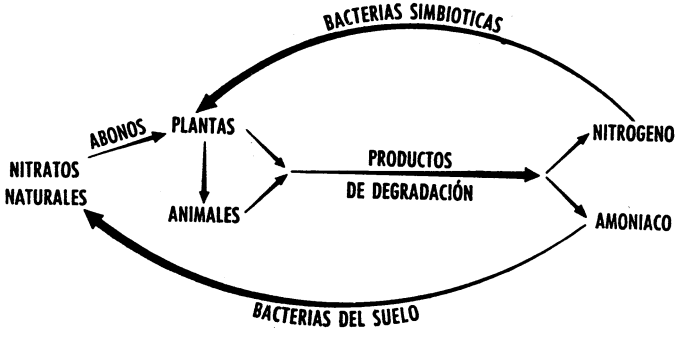


FIG. 79
Ciclo del nitrógeno

La cantidad de nitrógeno atmosférico se mantiene constante por el producto en la combustión de materiales que lo contienen, los cuales lo liberan en forma de nitrógeno elemental (N_2).

El aire es una mezcla. — La proporción en que se hallan el oxígeno y el nitrógeno en el aire no se ciñe a la ley de las proporciones definidas (Proust), pudiendo variar ligeramente de unos puntos a otros. Asimismo, ambos gases conservan sus propiedades peculiares en el aire, manteniendo sus puntos de ebullición y sus solubilidades. Si se deja difundir el aire a través de una pared de porcelana porosa el nitrógeno, de menor peso molecular, se difundirá con mayor rapidez que el oxígeno, puesto que "La velocidad de difusión de un gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su peso molecular" (Ley de Graham). Todos estos extremos prueban que los componentes conservan sus propiedades físicas, lo cual es propio de las mezclas.

Por otra parte, si se mezclan el oxígeno y el nitrógeno en la proporción en que se hallan en el aire, no se observa liberación de energía, en contraposición con lo que ocurre al producirse una combinación.

Puede, por consiguiente, admitirse que el *aire es una mezcla.*

Aire líquido. — Al enfriar el aire a temperaturas inferiores a — 146°C, puede licuarse por compresión.

Se obtiene una masa líquida, prácticamente inodora que adquiere color azulado a medida que transcurre el tiempo; se debe a que el N_2 (Pto. eb. — 196°C) se evapora en mayor proporción que el oxígeno (Pto. eb. — 183°C). Ello permite separar ambos componentes. Dejando evaporar aire líquido llega a obtenerse un residuo que contiene 95 por 100 de O_2 líquido, la separación de ambos gases es su principal aplicación.

La densidad del aire recién licuado es inferior a la del agua, pero a medida que se enriquece en O_2 aumenta (su densidad) y llega a ser superior a la de aquélla.

El aire líquido se conserva, para evitar su evaporación, en recipientes de doble pared plateada entre las que se ha hecho el vacío para evitar la conductividad calorífica, se llaman vasos Dewar (Fig. 80), en cuyo principio se basan los "termos" de uso corriente.

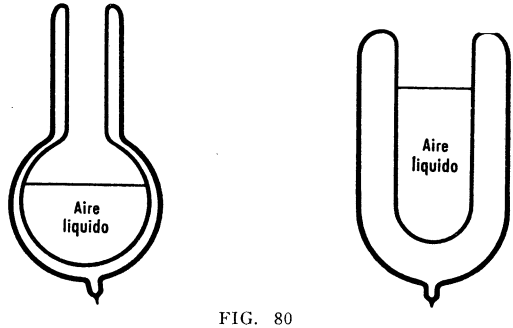


FIG. 80

Matraz Dewar Vaso Dewar

Casi todos los cuerpos introducidos en aire líquido experimentan modificaciones profundas. El azufre pierde su color amarillo característico y adquiere color blanco. El caucho pierde su elasticidad, volviéndose vítreo y quebradizo, el zinc se vuelve quebradizo, el acero aumenta su resistencia a la tracción y el plomo adquiere sonoridad. El mercurio introducido en aire líquido solidifica, pudiéndose reducir a láminas.

Las flores o un pedazo de carne adquieren, al sumergirse en aire líquido, consistencia vítrea, debido a la solidificación del agua de sus células.

Cuando se empapa en aire líquido un algodón espolvoreado con carbón vegetal arde con explosión. Se emplea para producción de temperaturas bajas y modernamente se ha empleado en sistemas de propulsión de lanzamiento de cohetes.

Nitrógeno. Estado Natural. — Se presenta en estado libre en forma de N_2 constituyendo el 78,03 por 100 en vol. de aire, se halla combinado en forma de nitratos, (NO_3Na, nitro de Chile). Las plantas y animales lo contienen en forma de proteinas en las que figura en la proporción del 16-18 por 100 en peso.

Preparación. — Se obtiene industrialmente por la destilación de aire líquido. El nitrógeno, cuyo punto de ebullición es inferior al del oxígeno, se desprende en mayor proporción en las primeras fracciones evaporadas.

En el laboratorio se prepara en gran estado de pureza por ebullición de la disolución de nitrito amónico; ésta se prepara por doble descomposición entre

$$\begin{aligned} ClNH_4 + NO_2Na &\longrightarrow ClNa + NO_2NH_4 \\ NO_2NH_4 + \text{calor} &\longrightarrow N_2\uparrow + 2\,H_2O \end{aligned}$$

Se prepara el nitrógeno necesario para la síntesis del amoníaco haciendo pasar aire por un lecho de carbono al rojo

$$2\,C + O_2 + 4\,N_2 \longrightarrow 2\,CO + 4\,N_2 \text{ (gas pobre)}$$

Propiedades. — 1) *Físicas.* Es incoloro, inodoro y se halla en estado gaseoso a temperatura ambiente en forma de moléculas diatómicas, cuyo enlace es covalente.

Es difícil de licuar (Pto. de eb. — 196°C). Solidifica a — 210°C. La molécula es estable térmicamente

$$N_2 \rightleftharpoons 2\,N - 171{,}14 \text{ K cal}$$

Debido a su enlace es muy poco soluble en agua (23 cm^3/l). A pesar de que la solubilidad del N_2 es inferior a la del O_2, el agua saturada de aire contiene 14 cm^3 de N_2 y 7 cm^3 de O_2 por litro ya que la presión del nitrógeno en el aire es superior a la del O_2 (0,79 atm. y 0,21 atm. respectivamente).

2) *Químicas.* El nitrógeno en forma molecular es inactivo químicamente. Para combinarse debe disociarse la molécula en átomos, con elevado consumo de energía, empleado en la ruptura del enlace entre los dos átomos.

Dado su carácter no metálico, a temperatura elevada, se combinará con metales activos, de los grupos Ia, IIa y IIIa, formando nitruros.

$$\begin{aligned} N_2 + 3\,Mg &\longrightarrow N_2Mg_3 \\ N_2 + 2\,Al &\longrightarrow 2\,N\,Al \end{aligned}$$

La combinación con el oxígeno es muy lenta a temperatura ambiente, se precisa una descarga eléctrica

$$N_2 + O_2 \overset{3500^\circ K}{\rightleftharpoons} 2\,NO - 2 \times 21{,}6 \text{ kcal}$$

Importancia industrial del nitrógeno. — Dada su inercia de reacción se emplea para la producción de atmósferas inertes. Las lámparas de incandescencia se hallan llenas de este gas evitando que los filamentos metálicos experimenten alteraciones.

La principal aplicación del nitrógeno reside en sus compuestos. El nitrógeno atmosférico puede fijarse en forma de amoníaco siendo el mismo o las sales amónicas uno de los abonos indispensables para el buen desarrollo

de las cosechas, por ser el N_2 un elemento indispensable para desarrollo de las plantas; de ellas lo toman los animales.

El amoníaco puede transformarse, por oxidación, en ácido nítrico, del que se obtienen nitratos, forma en la que el nitrógeno también es asimilable por las plantas.

El ácido nítrico, por otra parte, se consume en grandes cantidades en la industria químico-orgánica para la obtención de colorantes, explosivos y productos farmacéuticos.

Los gases nobles. — El camino que condujo al descubrimiento de los gases nobles fue la observación de que el nitrógeno obtenido por descomposición del nitrito amónico poseía menor densidad que el que se obtenía a partir del aire líquido. La observación fue realizada por Lord Rayleigh. En colaboración con Sir William Ramsay; Rayleigh obtuvo nitrógeno del aire y lo combinó con Mg, quedando todavía un residuo gaseoso que no reaccionaba con ningún otro elemento y poseía propiedades diferentes a las de cualquier otro elemento gaseoso conocido hasta el momento. El residuo gaseoso recibió el nombre de Argon, que significa perezoso o inactivo en griego. Más adelante se comprobó que en el residuo existían otros elementos químicos, Neon, Kripton y Xenon.

Con anterioridad el astrónomo francés Pierre Jansen y posteriormente Lockyer descubrieron, estudiando el espectro de la luz de la cromosfera solar, la presencia de una raya amarilla que atribuyeron a un nuevo elemento, que el último llamo Helio, y cuya presencia se determinó también en los productos de la desintegración radiactiva por W. Hildebrand y Ramsay.

El Radón fue descubierto al estudiarse los fenómenos de radioactividad.

En la actualidad se conocen todos los gases nobles que son He, Ne,Ar, Kr, Xe, Rn.

Todos son gases monoatómicos, sus puntos de ebullición y de fusión aumentan al aumentar el peso atómico.

Todos poseen 8 electrones en su último nivel electrónico, a excepción del helio que solamente posee dos.

Son inertes químicamente, no se combinan con ningún elemento y su valencia es cero.

El helio, debido a su pequeña densidad, posee gran fuerza ascensional. Se emplea para llenar aerostatos y dirigibles, sustituyendo al hidrógeno que, si bien tiene mayor poder ascensional, es inflamable.

El neón se emplea para anuncios luminosos, al ponerse incandescente emite luz roja brillante, es mucho más conductor que el aire. El argón mezclado con vapor de mercurio se utiliza en los tubos fluorescentes y también para llenar lámparas de incandescencia evitando la volatización del filamento metálico.

Ejercicios

1. ¿Cuáles son los componentes más importantes del aire? ¿Qué papel desempeñan?
2. ¿Qué hechos demuestran que el aire es una mezcla?
3. ¿Qué es el aire líquido? ¿Qué ocurre al destilarlo? ¿Cómo se puede conservar?
4. Cítense dos métodos de obtención de nitrógeno.
5. ¿A qué es debida la inercia del nitrógeno para reaccionar?
6. Escríbanse las estructuras electrónicas del nitrógeno, helio y argón, y dedúzcanse de ellas las valencias posibles de los elementos.
7. ¿Qué inconvenientes y qué ventajas tiene el llenar un dirigible con helio en vez de con hidrógeno?
8. ¿Qué volumen de nitrógeno medido a 100° C y 720 mm de Hg se obtiene al calentar 60 g de nitrito amónico?
9. ¿Qué volumen de aire (CN) (21 % O_2 y 79 % N_2 en volumen) se precisa para quemar 1 Tm de azufre?

16. AMONÍACO Y ÁCIDO NÍTRICO

Los compuestos del nitrógeno son muy variados. En muchos aspectos sus reacciones son complejas, quizás porque en muchas de ellas experimentan variación los números de valencia del nitrógeno.

Solamente se estudian a continuación el amoníaco y el ácido nítrico que son los productos fundamentales a que conduce la fijación del N_2 del aire.

Amoníaco. Estado natural. — Se halla en pequeña proporción en la atmósfera y como producto de la putrefacción de los materiales vegetales o animales.

Obtención industrial. — Constituye la obtención industrial del amoníaco el método más importante, desde el punto de vista económico, de fijación del nitrógeno atmosférico, es decir la transformación de aquel en una forma asimilable por la planta.

Se obtiene en la actualidad por el procedimiento de síntesis de Haber-Bosch. Consiste en hacer pasar una mezcla N_2-H_2 sobre un catalizador, constituido principalmente por óxidos de hierro, a una temperatura de alrededor de 500°C y unas 1000 atmósferas de presión. En estas condiciones, se logra un 50 por 100 de conversión de la mezcla en el punto de equilibrio (Fig. 81).

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftarrows 2\,NH_3(g) + 22\,Kcal$$

Los gases empleados en la síntesis deben ser muy puros así se evita el envenenamiento del catalizador. Se consigue la separación del amoníaco de la mezcla reaccionante enfriando y licuándolo por compresión. El nitrógeno e hidrógeno sobrantes se conducen nuevamente a la cámara de reacción.

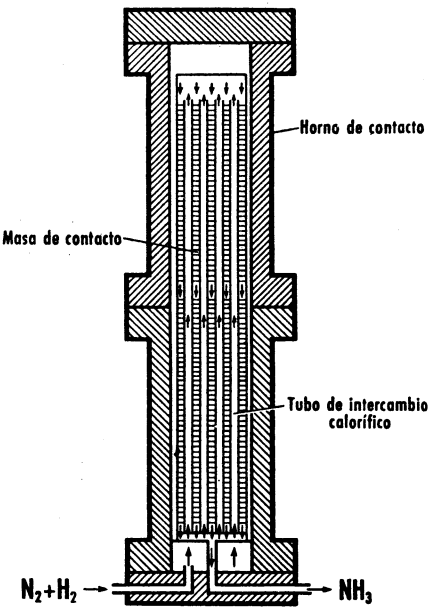


FIG. 81
Instalación de obtención de amoníaco

En la destilación seca de la hulla (obtención del gas del alumbrado), se producen pequeñas cantidades de amoníaco que se recuperan haciendo burbujear el gas sobre ácido sulfúrico diluido.

$$SO_4H_2 + 2\,NH_3 \longrightarrow SO_4(NH_4)_2$$

En el laboratorio se obtiene el amoníaco haciendo reaccionar cal viva y cloruro amónico sólidos, sobre los que se deja caer agua gota a gota y calentando suavemente (Fig. 82).

$$CaO + 2\,ClNH_4 \longrightarrow Cl_2Ca + 2\,NH_3\uparrow + H_2O$$

En general haciendo reaccionar una base fuerte con cualquier sal amónica, se produce desprendimiento de vapores de amoníaco.

Propiedades. — 1) *Físicas.* El amoníaco es gaseoso a la temperatura ambiente, incoloro y de olor picante que irrita las mucosas y provoca lagrimeo. Se puede licuar, por compresión, a la temperatura ordinaria. El amoníaco líquido actúa como disolvente, de forma análoga al agua, puede disolver sales. A su vez es bastante soluble en agua.

La facilidad de licuación, su actuación como disolvente y la solubilidad en agua se explican por la estructura de la molécula de amoníaco, la cual

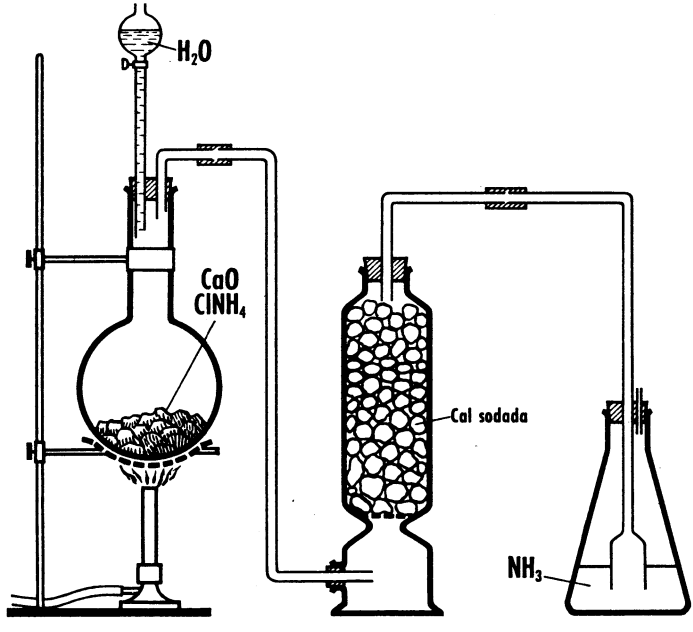


FIG. 82
Aparato para obtención de amoníaco en el laboratorio

es de naturaleza polar, adoptando la forma de una pirámide en cuya base existen los tres átomos de H y en su cúspide el átomo de N (Fig. 83).

Al calentar amoníaco a la presión ordinaria se descompone en sus componentes.

El amoníaco posee elevado calor de evaporación.

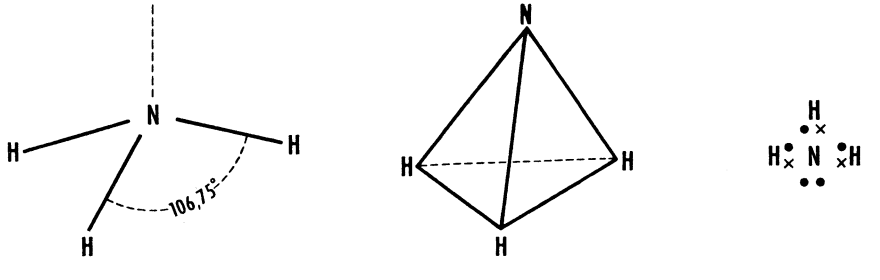


FIG. 83
Molécula de amoníaco

2) *Químicas.* El nitrógeno se halla en el amoníaco en su grado de oxidación inferior (— 3).

El amoníaco gaseoso arde en atmósfera de oxígeno con llama amarilla, comportándose como reductor; también se combina con el cloro:

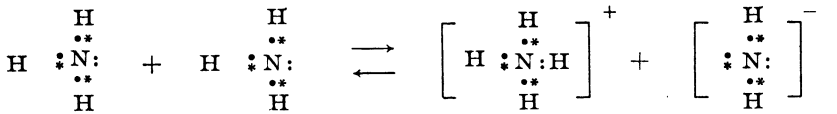
$$4\,NH_3\,(g) + 3\,O_2\,(g) \rightarrow 2\,N_2 + 6\,H_2O$$
$$2\,NH_3\,(g) + 3\,Cl_2\,(g) \rightarrow N_2 + 6\,ClH$$

En estado gaseoso reacciona con los metales activos Al y Mg.

$$2\,NH_3\,(g) + 3\,Mg \longrightarrow N_2Mg_3 + 3\,H_2$$

El amoníaco líquido se halla ionizado de modo análogo al agua aunque en menor extensión.

$$NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH^-_2$$



El sodio y los metales alcalinos reaccionan con el amoníaco líquido igual que con el agua

$$2\,Na + 2\,NH_3 \longrightarrow \underset{\text{amida sódica}}{2\,NaNH_2} + H_2$$

La disolución acuosa del amoníaco tiene carácter básico débil

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

El NH_3 mantiene unido el H^+ que capta del agua por enlace covalente coordinado.

Sales amónicas. — Las sales amónicas pueden obtenerse en la combinación del amoníaco gaseoso o en disolución, con los ácidos

$$NH_3\,(gas) + ClH\,(g) \longrightarrow ClNH_4$$
$$2\,NH_4OH + SH_2 \longrightarrow S(NH_4)_2 + 2\,H_2O$$

Todas las sales amónicas son sólidos blancos, cristalinos y, en su mayor parte, solubles en agua. Algunas como el $ClNH_4$ y el NO_3NH_4 al disolverse producen enfriamiento de la disolución.

Las disoluciones de las sales amónicas experimentan hidrólisis. Por acción del calor se descomponen dando amoníaco.

Otras sales amónicas, como el dicromato, al ser calentadas desprenden N_2

$$Cr_2O_7\,(NH_4)_2 \longrightarrow Cr_2O_3 + N_2 + 4\,H_2O$$

y el nitrato amónico produce óxido nitroso

$$NO_3\,(NH_4) \longrightarrow N_2O + 2\,H_2O$$

ello es debido a la acción oxidante que los iones $Cr_2O_7^=$ y NO_3^- ejercen sobre el NH_4^+ (analogía con el nitrito amónico). Se emplean grandes cantidades de sulfato y nitrato amónico como abonos y cloruro amónico para fundente en la soldadura eléctrica y para electrolito en las pilas secas.

Aplicaciones del amoníaco. — La disolución de amoníaco se emplea como álcali para neutralizar disoluciones ácidas. Se utiliza en tintorería y para eliminar la dureza temporal de las aguas.

$$(CO_3H)_2\,Ca + 2\,NH_3 \longrightarrow CO_3\,(NH_4)_2 + CO_3Ca\downarrow$$

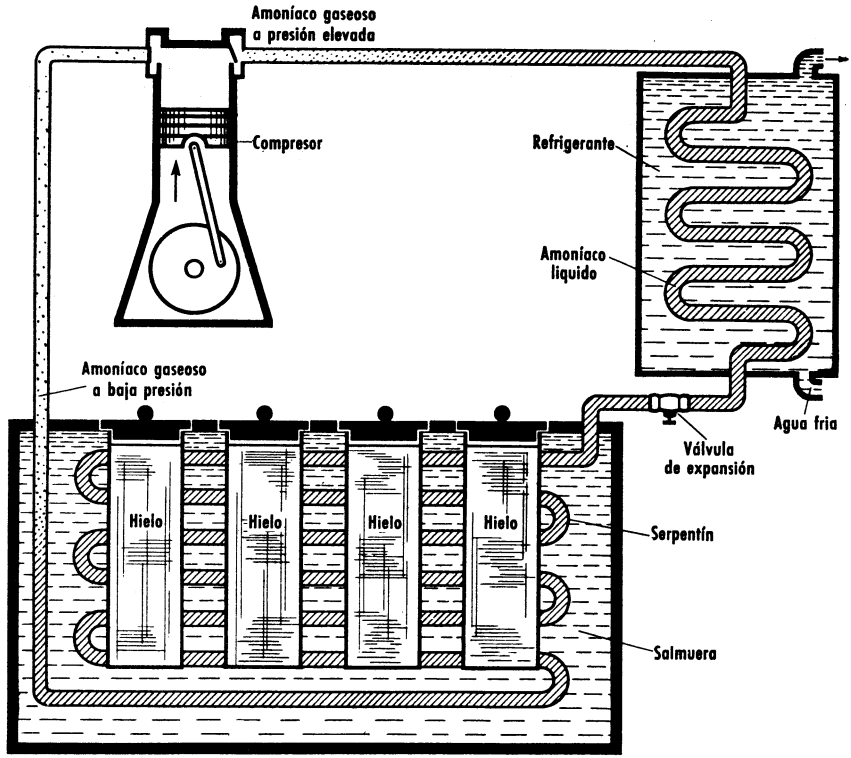


FIG. 84
Fabricación de hielo

El amoníaco líquido se emplea como agente refrigerante en las instalaciones de fabricación de hielo.

La instalación frigorífica (Fig. 84) consta de un cuerpo de bomba en el que se comprime el amoníaco hasta su licuación.

El amoníaco líquido se lanza a un serpentín en donde se expansiona, evaporándose al disminuir la presión y produciéndose el consiguiente descenso de temperatura. El serpentín se halla introducido en una disolución concentrada de cloruro cálcico, cuyo punto de congelación es — 54° C.

En esta disolución se hallan sumergidos los moldes llenos de agua que se congela, formando las barras de hielo.

El amoníaco gaseoso pasa a través de tubos enfriados exteriormente con agua y llega a la bomba donde se comprime y comienza nuevamente el ciclo.

Reconocimiento del amoníaco y del ion amonio.

1. El amoníaco gaseoso posee olor irritante característico.

2. La disolución de amoníaco o el amoníaco gaseoso azulean el papel de tornasol.

3. Las sales amónicas calentadas con NaOH desprenden NH_3, identificable por los dos métodos anteriores.

Ácido nítrico. — El ácido nítrico o "aqua fortis" de los alquimistas no existe libre en la naturaleza, quizá en pequeñas cantidades en la atmósfera. Se encuentra en forma de nitratos; Nitro de Chile (NO_3Na).

Obtención. — Calentando el nitro con ácido sulfúrico concentrado en retortas de vidrio en el laboratorio (Fig. 85) o en hornos adecuados en la industria.

$$SO_4H_2 \text{ (conc.)} + NO_3Na \longrightarrow SO_4HNa + NO_3H \uparrow$$

El ácido nítrico se desprende en forma de vapores que se condensan al enfriarlo.

Industrialmente se obtiene mediante la oxidación catalítica del amoníaco gaseoso por el oxígeno (Síntesis de W. Ostwald) (Fig. 86), como catalizador actúa una malla de platino.

El proceso se realiza en las siguientes fases:

$$4\,NH_3\,(g) + 5\,O_2\,(g) \longrightarrow 4\,NO\,(g) + 6\,H_2O\,(g)$$
$$2\,NO\,(g) + O_2\,(g) \rightleftarrows 2\,NO_2\,(g)$$
$$3\,NO_2\,(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,NO_3\,H + \uparrow NO$$

El óxido nítrico (NO) producido en la primera reacción se enfría y con el exceso de oxígeno se convierte en dióxido de nitrógeno. Este último al disolverse en el agua experimenta un proceso de auto oxidación-reducción transformándose en ácido nítrico y óxido nítrico. Los cambios en el número de oxidación del nitrógeno son los siguientes

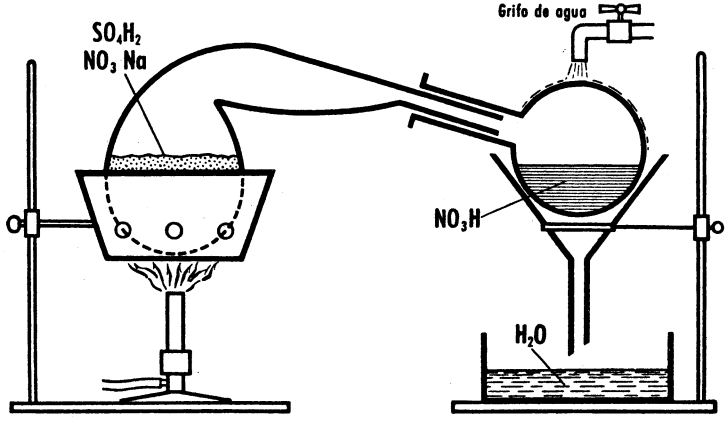


FIG. 85
Obtención de ácido nítrico en el laboratorio

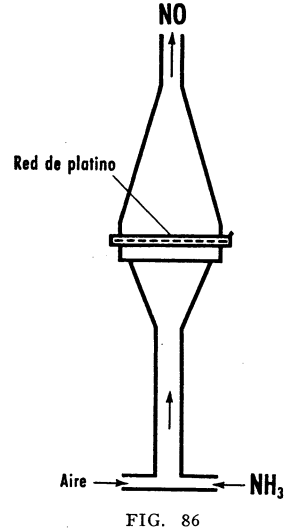


FIG. 86
Obtención de óxido nítrico a partir del amoníaco

$$2\,(N^{+4} - 1e \longrightarrow N^{+5})$$
$$1\,(N^{+4} + 2e \longrightarrow N^{+2})$$
$$3\,N^{+4} \longrightarrow 2\,N^{+5} + N^{+2}$$

El óxido nítrico sobrante se devuelve al ciclo de fabricación.

Propiedades del ácido nítrico. — 1) *Físicas.* El ácido puro es un líquido incoloro, p. e. = 1.50; pto. eb. = 83°C, solidifica a −41,6°C. En contacto con el aire desprende humos. Es soluble en agua en todas las proporciones y la disolución acuosa que se expende en el comercio es del 68,4 por 100.

Por acción de la luz se descompone lentamente adquiriendo color pardo, por ello se conserva en frascos de vidrio color topacio.

$$4\,NO_3H \longrightarrow 4\,NO_2 + 2\,H_2O + O_2$$

2) *Químicas.* En disolución acuosa actúa como un ácido fuerte.

$$NO_3H + H_2O \longrightarrow NO_3^- + H_3O^+$$

Reacciona con óxidos, hidróxidos y sales:

$$2\,NO_3H + CaO \longrightarrow (NO_3)_2Ca + H_2O$$
$$NO_3H + KOH \longrightarrow NO_3K + H_2O$$
$$2\,NO_3H + CO_3Na_2 \longrightarrow 2\,NO_3Na + CO_2\uparrow + H_2O$$

Tiñe la piel de amarillo y en general a todos los materiales que contienen proteinas (lana, seda natural), es la reacción Xantoproteica.

Es un buen agente oxidante, reduciéndose a óxidos de nitrógeno e incluso a amoníaco. El producto de reducción obtenido depende de la concentración del ácido y del reductor empleado. Si el ácido nítrico fuera concentrado se obtiene principalmente NO_2 y si el ácido es diluido NO.

Oxida a los no metales a los ácidos oxácidos, correspondientes

$$I_2 + 10\,NO_3H \longrightarrow 2\,IO_3H + 10\,NO_2 + 4\,H_2O$$
$$S + 6\,NO_3H \longrightarrow SO_4H_2 + 6\,NO_2 + 2\,H_2O$$
$$P + 5\,NO_3H \longrightarrow PO_4H_3 + 5\,NO_2 + H_2O$$

Con los metales el nítrico diluido forma nitratos y óxido nítrico

$$8\,NO_3H + 3\,Pb \longrightarrow 3\,(NO_3)_2Pb + 2\,NO + 4\,H_2O$$
$$4\,NO_3H + 3\,Ag \longrightarrow 3\,NO_3Ag + NO + 2\,H_2O$$

si el NO_3H fuera concentrado

$$4\,NO_3H + Hg \longrightarrow (NO_3)_2Hg + 2\,NO_2 + 2\,H_2O$$

Por acción del ácido nítrico concentrado el hierro y el aluminio se pasivan y ya no son atacados ni por el ácido nítrico ni por otros ácidos. La mezcla del ácido nítrico concentrado y del ácido clorhídrico se llama agua regia y disuelve al oro

$$6\,HCl + 2\,NO_3H \longrightarrow 3\,Cl_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

Nitratos. — Los nitratos son en general muy solubles, por ello apenas se encuentran en la naturaleza como minerales, excepto en zonas muy secas como en el desierto de Atacama (Chile) en donde se hallan los yacimientos de nitro (NO_3Na).

Todos ellos se descomponen por la acción del calor desprendiendo oxígeno y actuando como oxidantes.

El nitrato sódico se reduce a nitrito

$$2\,NO_3Na \longrightarrow 2\,NO_2Na + O_2$$

Los nitratos de metales pesados se descomponen dejando un óxido metálico.

$$2\,(NO_3)_2\,Pb \longrightarrow 4\,NO_2 + 2\,Pb\,O + O_2$$

El nitrato sódico y el potásico, que se hallan en la naturaleza, se emplean ambos como abonos y como materia prima para la obtención del ácido nítrico.

El nitrato de plata, en forma de barritas, se utiliza en Medicina como cáustico para quemar la piel.

Reconocimiento del ion nitrato. — A una disolución que contenga ion nitrato se le añaden unos cristales de sulfato ferroso. Desde otro tubo de ensayo se deja caer, resbalando por la pared, unas gotas de SO_4H_2 concentrado, que por su mayor densidad caen al fondo, formándose en la zona de separación de las dos disoluciones un anillo pardo.

Importancia del ácido nítrico en la industria. — Se emplean grandes cantidades de ácido nítrico en la producción de abonos, nitrato cálcico, sódico y amónico. En la industria química orgánica para la obtención pólvora (nitrocelulosa) y trinitro tolueno o TRILITA, y para la obtención de colorantes.

En el laboratorio encuentra amplia aplicación como disolvente y como agente oxidante.

Ejercicios

1. ¿En qué sentido se desplazaría el equilibrio en la reacción de síntesis del amoníaco si: *a*) aumentase la presión; *b*) disminuyese la presión; *c*) aumentase o disminuyese la temperatura, y *d*) se introdujesen catalizadores?
2. Formular las reacciones entre el amoníaco y los ácidos fluorhídrico, fosfórico, carbónico y perclórico.
3. ¿Por qué se emplea el amoníaco para la fabricación de hielo?
4. ¿Qué color tomará la fenolftaleína en una disolución de amoníaco y en una de sulfato amónico?
5. Escribir las reacciones que tienen lugar entre el ácido sulfúrico y el nitrato potásico y entre el ácido fosfórico y el nitrato sódico.
6. Completar e igualar las reacciones entre el ácido nítrico y el P, Si, Ni, Cu y Zn.
7. ¿Qué pesos de ácido sulfúrico del 98 % de riqueza y de nitrato cálcico se necesitan para obtener 150 kg de ácido nítrico del 62 % de riqueza?

8. ¿Cuáles son los pesos de ácido nítrico y de plata necesarios para obtener 50 l de NO_2 medidos a 40° C y 755 mm de Hg?
9. ¿Cuáles son los pesos equivalentes de oxidación-reducción del ácido nítrico en sus reacciones con el yodo, plomo y mercurio (véase el texto) y cuáles los de estos elementos?

17. CARBONO. MONÓXIDO DE CARBONO Y ANHÍDRIDO CARBÓNICO. CARBUROS

Carbono. — Aunque no es muy abundante en la naturaleza, su proporción es inferior al 0,1 por 100, es el segundo elemento en abundancia en el cuerpo humano, a continuación del oxígeno.

Se halla combinado con el hidrógeno y el oxígeno en todos los tejidos animales y vegetales, y en los petróleos y carbones. En forma de CO_2 en la atmósfera y formando carbonatos. Libre se halla en cantidades pequeñas como diamante y grafito.

Diamante y grafito: redes cristalinas. — El diamante y el grafito son las dos formas alotrópicas en que se presenta el carbono libre.

La principal diferencia entre ambos, mostrada por la fig. 87, reside en la estructura de sus redes cristalinas. Mientras que en la del carbono diamante cada átomo se halla rodeado de otros cuatro átomos de carbono en la del grafito solo se halla rodeado por otros tres átomos de carbono.

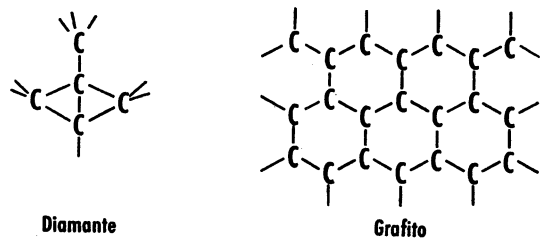


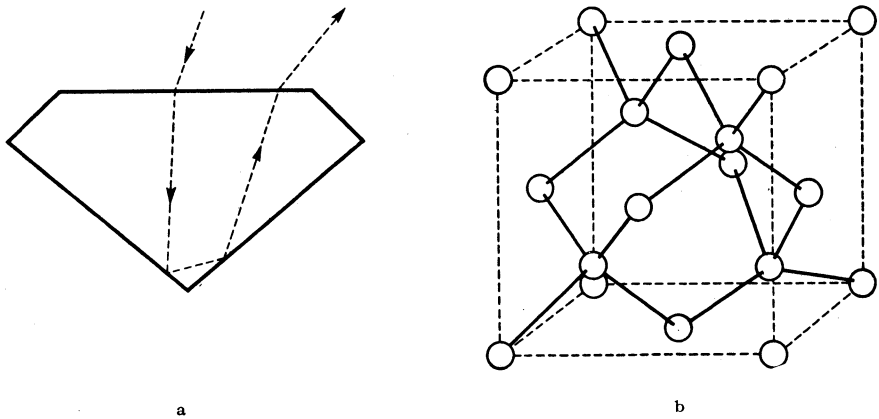
FIG. 87
Formas alotrópicas del carbono

a) *Diamante.* En la red del diamante la distancia entre dos átomos de C adyacentes es de 1.54 Å y cada átomo se halla unido a otros cuatro que se hallan en los vértices de un tetraedro regular. A su vez cada uno de estos átomos está unido a otros cuatro originando una estructura que se extiende en tres dimensiones. Se forma una molécula gigante de gran dureza, el diamante es la sustancia más dura conocida (10 en la escala de Mohs) y de

punto de fusión elevado (3500° C). El Diamante no conduce la electricidad.

Al formarse la red del diamante cada átomo de C comparte cuatro pares de electrones con los otros átomos que le rodean, quedando localizado cada par entre dos átomos de carbono, sin posibilidad de emigrar en el cristal lo que impide que conduzca la corriente eléctrica.

El diamante posee también un índice de refracción elevado, los rayos de luz experimentan una acusada desviación en su trayectoria al incidir sobre su superficie, incluso parte de la luz experimenta reflexión en las superficies internas del cristal (Fig. 88).



a b

FIG. 88

a — Reflexión interna en el diamante. b — Estructura cristalina del diamante

b) *Grafito*. En el grafito la estructura es laminar, constituida por moléculas gigantes en forma de hojas que se hallan en planos superpuestos a distancias de 3.40 Å que se mantienen atraídas por fuerzas de naturaleza polar. Cada átomo está rodeado por otros 3 átomos a la distancia de 1,42 Å. Como cada átomo de carbono posee cuatro electrones de valencia, sobra un electrón que se emplea en formar un nuevo par, tal como aparecen en la figura 89.

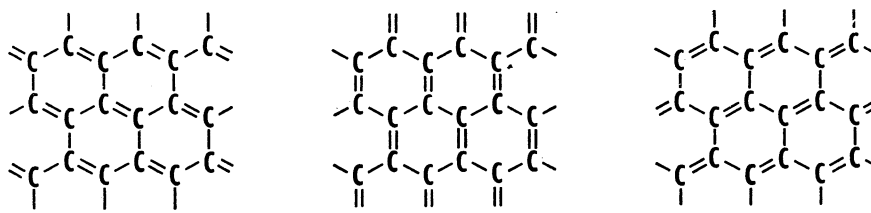


FIG. 89

Formas electrónicas del grafito

Los cristales formados pertenecen al sistema hexagonal (Fig. 90).

El grafito es blando, de color gris, punto de fusión elevado, buen conductor de electricidad y posee brillo metálico. Estas propiedades pueden explicarse por la estructura electrónica y cristalina.

Debido a que la unión entre los diversos planos es débil el grafito es una masa blanda, lo que permite a las capas adyacentes deslizarse una sobre otra, ello hace que el grafito sea un buen lubrificante.

El punto de fusión elevado se explica por el fuerte enlace existente entre los átomos del mismo plano lo que motiva que se precise elevada energía para desordenarlos. La conductividad eléctrica y el brillo metálico se explican por el cuarto electrón semisuelto que puede saltar de un átomo a otro.

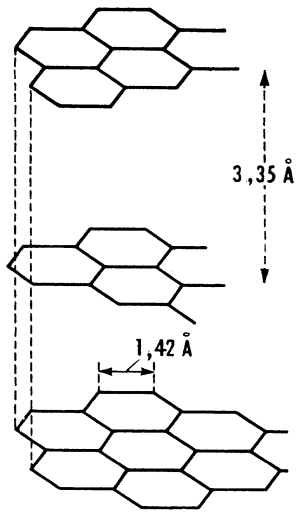


FIG. 90
Estructura cristalina de grafito

La forma estable del C a la temperatura y presión normales es el grafito, pero la conversión del diamante en él es tan lenta que no puede percibirse. A presiones y temperaturas elevadas el grafito puede transformarse en diamante puesto que la densidad de este último es 3,51 g/cm^3 y la del grafito de 2,25 g/cm^3.

Carbones naturales y artificiales. — Los carbones que se encuentran en la naturaleza proceden de procesos de carbonización de vegetales que quedaron enterrados al producirse cataclismos, siendo sometidos en estas condiciones a presiones y temperaturas elevadas y procesos fermentativos anaerobios. Todos ellos tienen estructura amorfa.

Los carbones naturales son: antracita, hulla, lignito y turba. Se diferencian entre sí en la edad geológica de formación y en su porcentaje en carbono, la antracita 98 por 100, la hulla de un 78 a un 90 por 100, los lignitos alrededor del 70 por 100 y la turba un contenido inferior.

El resto son cenizas (residuo sólido mineral que queda en la combustión del carbono) agua y otros elementos como nitrógeno y azufre en pequeñas cantidades.

Los carbones de formación más antigua son la antracita, siguiéndole la hulla en cuya estructura todavía puede comprobarse la presencia de la estructura vegetal, siendo la turba la de formación más moderna; en ella se aprecian a simple vista los restos vegetales.

Carbones artificiales. — Las variedades más importantes son:

1. *Carbón de cok.* Es una de las materias básicas en el proceso de obtención de hierro; queda como residuo sólido en la destilación destructiva de la hulla, en ausencia de aire.

Se desprenden sustancias volátiles y el residuo sólido es una masa porosa (flota en el agua) que contiene todo el residuo mineral de la hulla y carbono puro. Debido a su porosidad pueden circular gases a su través empleándose por esta razón en la siderurgia.

Carbón vegetal. La combustión de madera fuera del contacto del aire es, también, una destilación seca. La forma más rudimentaria es apilar madera seca de encina y cubrir el montón con una capa de tierra y proceder a su combustión lenta. La madera se carboniza y simultáneamente se desprenden vapores que contienen ácido piroleñoso (acético), metanol y otros productos orgánicos.

El carbón vegetal es muy poroso, por lo cual posee propiedades de adsorbente de gases. En forma de láminas se utiliza en las máscaras anti-gas, también adsorbe sustancias en disolución coloidal (clarificante de vinos) y se utiliza para retener el benceno del gas del alumbrado.

Carbón animal o de huesos. Se produce en la carbonización de huesos de animales en ausencia de aire. Está constituido por fosfato cálcico con 10 por 100 de C. Tiene gran poder adsorbente y se emplea para decolorar disoluciones por ebullición con pequeñas porciones del mismo.

Negro de humo. Se produce en la combustión incompleta de sustancias que poseen elevado contenido en carbono tales como benceno, alcanfor, colofonia o en la combustión de gas del alumbrado con defecto de aire. Quedan en suspensión pequeñísimas partículas de hollín que se depositan en las paredes. Su aplicación principal es para la fabricación de tintas de imprenta y también se incorpora al caucho para darle coloración oscura.

Propiedades químicas del carbono. — Aunque a temperatura ambiente es un elemento químico poco activo a temperatura elevada se combina con muchos elementos y dada su situación intermedia en la tabla periódica podrá combinarse tanto con los metales como con los no metales.

Con los metales y semimetales forma carburos entre ellos CSi, carburo cálcico (C_2Ca), carburo de hierro CFe_3.

Con los no metales forma compuestos moleculares. Con el hidrógeno, en condiciones que se detallarán (véase Hidrocarburos) forma hidrocarburos.

El único halógeno que lo ataca es el Fluor

$$2\,F_2 + C \longrightarrow F_4C$$

Arde en atmósfera de oxígeno produciendo luz y calor

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

y calentado con azufre fuera del contacto del aire produce sulfuro de carbono

$$C + 2\,S \longrightarrow CS_2$$

Los ácidos no lo atacan a excepción del ácido nítrico y del sulfúrico concentrado y caliente.

$$4\,NO_3H + C \longrightarrow 4\,NO_2 + CO_2 + 2\,H_2O$$

Combustión del carbón. Monóxido de carbono. — La combustión del carbón es una de las fuentes de energía más asequibles. En la industria se produce por los dos procedimientos siguientes:

1. El gas de aire o gas pobre se obtiene haciendo pasar aire a través de un lecho de carbón que se pone incandescente en la combustión (Fig. 91).

$$2\,C + O_2 + 4\,N_2 \longrightarrow \underset{\text{gas pobre}}{2\,CO + 4\,N_2} + 58.000 \text{ calorías}$$

2. Sobre este lecho de carbón incandescente se inyecta vapor de agua

$$C + H_2O\,(g) \longrightarrow \underset{\text{gas de agua}}{CO + H_2} - 29.000 \text{ calorías}$$

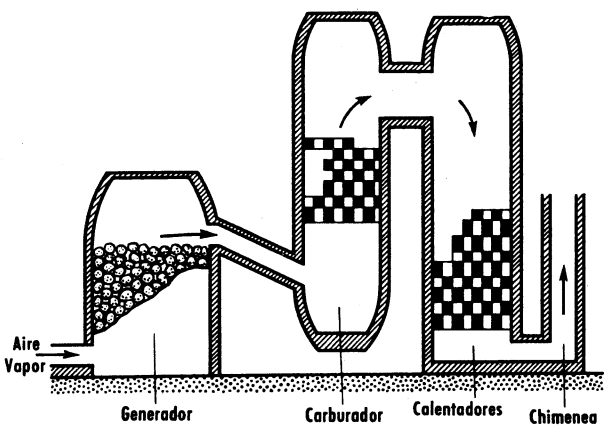


FIG. 91

Generador mixto de gas de agua y gas pobre

Como esta reacción es endotérmica la masa de carbono se enfría y se debe volver a inyectar aire para elevar la temperatura o bien pueden realizarse las dos operaciones simultáneamente obteniéndose entonces una mezcla de CO, H_2 y N_2 con pequeñas cantidades de CO_2.

Si la mezcla de gas de agua y gas de aire se destina a la obtención de energía calorífica se completa la combustión mediante las reacciones.

$$2\,CO + O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + 36.000 \text{ cal.}$$
$$H_2 + {}^1/_2O_2 \longrightarrow H_2O + 64.000 \text{ cal.}$$

Propiedades. — Es un gas incoloro, inodoro y tóxico, se combina con la hemoglobina de la sangre e impide que ésta realice el transporte de oxígeno.

Es un reductor enérgico combinándose con el oxígeno de los óxidos metálicos

$$Fe_2O_3 + 3\,CO \longrightarrow 2\,Fe + 3\,CO_2$$

Anhídrido carbónico. — Se halla en el aire y combinado en forma de carbonatos: CO_3Ca (calcita, marmol), de CO_3Ca y CO_3Mg (dolomita) y disuelto en aguas minero-medicinales.

OBTENCIÓN. a) *Laboratorio:*

Por reacción de un carbonato con un ácido fuerte. Por ejemplo mármol y ácido clorhídrico en un aparato de Kipp

$$CO_3Ca + 2\,ClH \longrightarrow Cl_2Ca + CO_2 \uparrow + H_2O$$

b) INDUSTRIA:

Combustión del carbono con exceso de aire

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 94.000 \text{ cal}$$

Descomposición de la caliza en hornos de cal (Fig. 92).

$$CO_3Ca + \text{calor} \rightleftarrows CO_2 \uparrow + CaO$$

Propiedades. — *Físicas.* Es un gas incoloro, inodoro, sabor débilmente ácido. Es un 50 por 100 más denso que el aire.

Puede licuarse comprimiéndolo a temperatura ambiente, conservándose en tubos de acero de gruesas paredes bajo presión de varias atmósferas.

Al abrir la espita de un tubo de anhídrido carbónico líquido una parte se volatiliza, absorbe el calor latente de evaporación (153 cal/g) produciendo un brusco y pronunciado descenso de la temperatura, parte de él se solidifica en forma de un sólido blanco de aspecto de nieve y que recibe el nombre de "nieve carbónica" o "hielo seco", la temperatura es entonces de — 78° C. La nieve carbónica a la temperatura ordinaria se sublima.

La mezcla de nieve carbónica y acetona o éter a través de la cual se hace burbujear aire produce una temperatura de — 110° C.

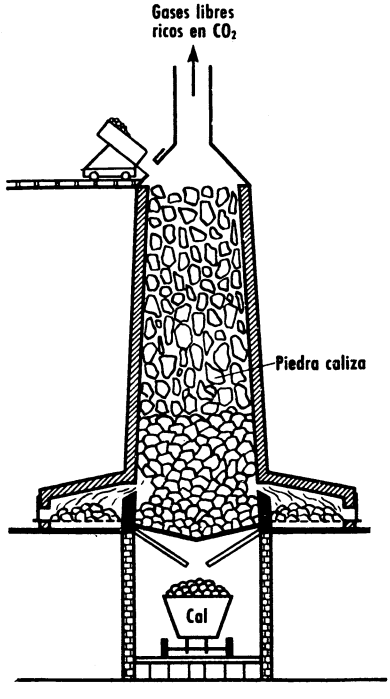


FIG. 92
Horno de cal

La solubilidad del gas en agua, a la presión atmosférica y 0° C, es de un volumen de CO_2 por 1 l. de agua; desviándose la solubilidad de la ley de Henry.

No mantiene la combustión, pero es reducido por el Mg, Zn, Al, incandescentes

$$2\,Mg + CO_2 \longrightarrow 2\,MgO + C$$

El carbono a temperaturas elevadas lo reduce a monóxido de carbono

$$CO_2 + C \longrightarrow 2\,CO$$

Ácido carbónico. — La disolución acuosa de anhídrido carbónico enrojece el papel de tornasol y tiene sabor ácido, presentando las propiedades de un ácido diprótico débil. En la disolución se ha probado existen los siguientes equilibrios:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows CO_3H_2$$

$$H_2O + CO_3H_2 \rightleftarrows CO_3H^- + H_3O^+$$

$$H_2O + CO_3H^- \rightleftarrows CO_3^= + H_3O^+$$

El ácido está muy poco disociado, la primera ionización es más fuerte que la segunda.

Carbonatos. — El ácido carbónico forma los bicarbonatos, el más importante de los cuales es el bicarbonato sódico (CO_3HNa), que es, relativamente, poco soluble en agua. Cuando se calienta se descompone

$$2\,CO_3HNa \longrightarrow CO_3Na_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

se emplea en Medicina para neutralizar la acidez estomacal.

Los carbonatos, sales normales, los forman casi todos los metales. Los más utilizados son los de los metales alcalinos: CO_3Na_2, CO_3K_2. Son solubles los carbonatos alcalinos e insolubles los de los demás metales.

Los carbonatos de los metales alcalino térreos y pesados se descomponen por la acción del calor, quedando libre óxido del metal. Esta propiedad se emplea para obtener cal viva

$$CO_3Ca \rightleftharpoons CO_2\uparrow + CaO$$

Los carbonatos y bicarbonatos alcalinos comunican reación básica a sus disoluciones, por experimentar hidrólisis.

Reconocimiento. — Haciendo burbujear el gas carbónico por una disolución de hidróxido bárico se forma un precipitado blanco de CO_3Ba

$$CO_2 + Ba(OH)_2 \longrightarrow CO_3Ba\downarrow + H_2O$$

Al añadir un ácido más fuerte a los carbonatos y bicarbonatos se produce un desprendimiento de burbujas de CO_2

$$CO_3Ca + SO_4H_2 \longrightarrow CO_2\uparrow + H_2O + SO_4Ca\downarrow$$

Carburos. — Las combinaciones binarias del carbono con los metales se llaman carburos metálicos. Los más conocidos industrialmente son los de calcio, aluminio, silicio.

El carburo de calcio se obtiene calentando en horno eléctrico a 3000° C cal viva y cok

$$CaO + 3\,C \longrightarrow CO\uparrow + C_2Ca$$

el carburo cálcico queda fundido y se extrae por el fondo del horno. Es un derivado del acetileno y su nombre químico es acetiluro de calcio. Se emplea para preparar acetileno, para el soplete oxiacetilénico y para alumbrado.

Es base para obtener productos químicos como caucho, acetaldehido, etc. (véase cap. 22).

El carburo alumínico se prepara por calefacción de alúmina y carbono, también en horno eléctrico

$$2\,Al_2O_3 + 9\,C \longrightarrow C_3Al_4 + 6\,CO\uparrow$$

El carburo de silicio o "carborundo" se prepara de modo análogo (Fig. 93)

$$SiO_2 + 3\,C \longrightarrow 2\,CO\uparrow + Si\,C$$

Si está puro es incoloro, pero el producto comercial es coloreado. Es casi tan duro como el diamante, poseyendo su misma estructura cristalina.

FIG. 93
Horno de carburo

Reducido a polvo se emplea como abrasivo para ruedas de afilar y pulir, papel de lija, etc.

Ejercicios

1. Cítense las diferencias existentes entre el diamante y grafito.
2. ¿A qué se debe la dureza del diamante y la plasticidad del grafito?
3. ¿Por qué se emplea el carbón de coke en la industria metalúrgica?
4. ¿Cuáles son y por qué las principales aplicaciones del carbón de madera y del carbón de huesos?
5. Formular e igualar las reacciones del carbono con los ácidos nítrico y sulfúrico concentrados.
6. ¿Qué son el gas pobre y el gas de agua?
7. Escribir tres reacciones de obtención del anhídrido carbónico.
8. Escríbanse reacciones que demuestren que el monóxido de carbono es reductor.
9. ¿Qué peso de carbono se quemaría con 1 m^3 de aire CN? (El aire contiene 21 % de O_2 en volumen.)
10. ¿Qué volumen de anhídrido carbónico medido a 500° C y 760 mm de Hg se obtendría en la descomposición de 1 Tm de caliza del 90 % de carbonato cálcico?

18. LA SÍLICE Y LOS SILICATOS

El silicio en la Naturaleza. — El silicio es el segundo elemento en abundancia en la corteza terrestre (el 26 por 100 en peso), a continuación del oxígeno.

Aparece en forma de sílice (SiO_2), arena, cuarzo o silicatos de magnesio, aluminio,hierro y otros metales.

Obtención y propiedades. — Se prepara mediante reducción de la sílice con magnesio o aluminio o bien por reducción del cloruro con sodio

$$SiO_2 + 2\,Mg \longrightarrow Si + 2\,MgO$$
$$Cl_4Si + 4\,Na \longrightarrow Si + 4\,ClNa$$

Se obtiene silicio, aparentemente amorfo, constituido por octaedros microscópicos de estructura análoga al diamante, son duros, de color gris y brillantes. Pto. f. 1420° C. Conduce la electricidad como el grafito.

El silicio tiene carácter semimétalico, es inerte a temperatura ambiente. Se disuelve en disoluciones concentradas de NaOH

$$H_2O + Si + 2\,NaOH \longrightarrow SiO_3Na_2 + 2\,H_2$$

Se combina con el F_2, Cl_2 y O_2

$$2\,F_2 + Si \longrightarrow F_4Si$$
$$2\,Cl_2 + Si \longrightarrow Cl_4Si$$
$$O_2 + Si \longrightarrow SiO_2$$

Con los metales forma siliciuros, por ejemplo $SiMg_2$.

Aleado con el hierro forma ferrosilicio, el material es inatacable por el ácido sulfúrico concentrado.

La sílice en la naturaleza: Redes cristalinas. — El dióxido de silicio constituye el 12 por 100 en peso de la corteza terrestre. Se halla en formas cristalinas y amorfas. La variedad cristalina más abundante es el cuarzo o cristal de roca, estable hasta la temperatura de 870° C.

A veces se encuentran en la naturaleza cristales muy bellos y grandes de esta forma.

El cuarzo es transparente no sólo a la luz visible sino a la radiación ultravioleta e infrarroja, que son absorbidas por el vidrio corriente, y por ello su aplicación en óptica para instrumentos que operan con aquéllas.

Por encima de 870° C se transforma en otra variedad que se llama *tridimita* estable hasta 1470° C, por encima de cuya temperatura se convierte en *cristobalita.*

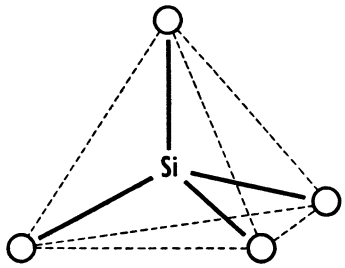


FIG. 94
Celda cristalina de sílice

Las tres variedades se diferencian en la ordenación de los átomos en la red cristalina de la sílice.

La unidad estructural de los cristales de cuarzo es un tetraedro en cuyo centro se halla un átomo de silicio, hallándose los vértices ocupados por cuatro átomos de oxígeno (fig. 94).

Como al formarse el tetraedro inicial los átomos de oxígeno no llegan a completar la capa de 8 electrones, como se ve en la figura 95, los tetraedros

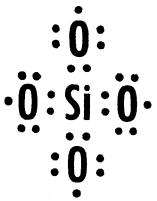


FIG. 95
Estructura electrónica de la sílice

se unen entre sí a través de los átomos de oxígeno, formando puentes de oxígeno, dando lugar a la formación de una molécula gigante (fig. 96). Las uniones Si —O —Si son fuertes, por ello el cristal es muy estable.

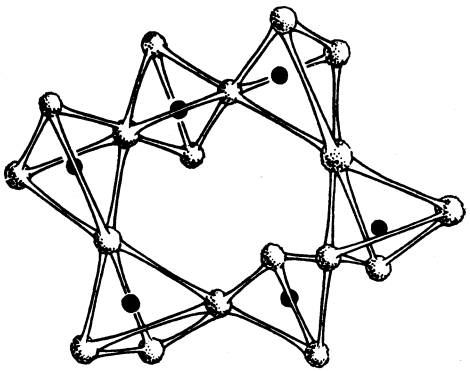


FIG. 96
Uniones entre tetraedros de sílice

El *cuarzo* presenta variedades incoloras transparentes, pero cristaliza más frecuentemente en masas opacas o lechosas y también coloreadas, cuarzo ahumado, la amatista (color purpúreo).

El cuarzo es uno de los componentes de las rocas grises, granito, etc. La arena es el residuo de la desintegración de aquellas por los agentes atmosféricos.

Entre las variedades amorfas se hallan el *ópalo, jaspe, ágata, onice, sílice* o *pedernal* figurando entre las variedades terrosas la *tierra de diatomeas,* constituida por caparazones microscópicos de estos animales.

El *vidrio de sílice* se obtiene calentando la sílice en un horno eléctrico a 1600° C, se puede moldear y estirar en hilos, trabajándose como el vidrio corriente. El material tiene aspecto lechoso y es amorfo, posee un coeficiente de dilatación muy pequeño y con él se fabrican objetos que, sometidos a cambios bruscos de temperatura, no experimentan rotura. Calentados al rojo se pueden introducir en agua fría sin romperse. Con este material se fabrican también lámparas de cuarzo con fines terapéuticos y tubos de rayos infrarrojos para calefacción.

El ácido fluorhídrico ataca a la sílice, propiedad que se utiliza para el grabado de vidrio.

$$4\,FH + SiO_2 \longrightarrow F_4Si + 2\,H_2O$$

con los hidróxidos de sodio y potasio se disuelve, aunque lentamente, y forma silicatos.

$$SiO_2 + 2\,NaOH \longrightarrow SiO_3Na_2 + H_2O$$

Estructuras de los silicatos. — Los silicatos se derivan teóricamente de diversos ácidos silícicos cuyas fórmulas se indican

ácido ortosilícico	SiO_4H_4	$(SiO_2,\ 2\,H_2O)$
ácido metasilícico	SiO_3H_2	$(SiO_2,\ H_2O)$
ácido disilícico	$Si_2O_7H_6$	$(2\,SiO_2,\ 3\,H_2O)$

Los silicatos más sencillos serían los derivados del tetraedro elemental de sílice, habiendo captado de algún metal los 4 electrones que le faltan para completar el octeto. Se formaría el ión SiO_4^{4-}, cuya estructura electrónica aparece en la fig. 97.

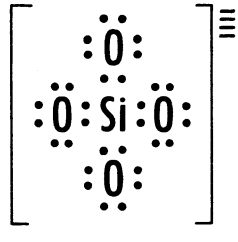


FIG. 97
Estructura electrónica del ión $Si\,0_4^{4-}$

Como ya se vio el octeto puede completarse uniéndose varios tetraedros entre sí, pueden formarse muchos silicatos según sea el modo de unión. Así pueden formarse *cadenas* (fig. 98).

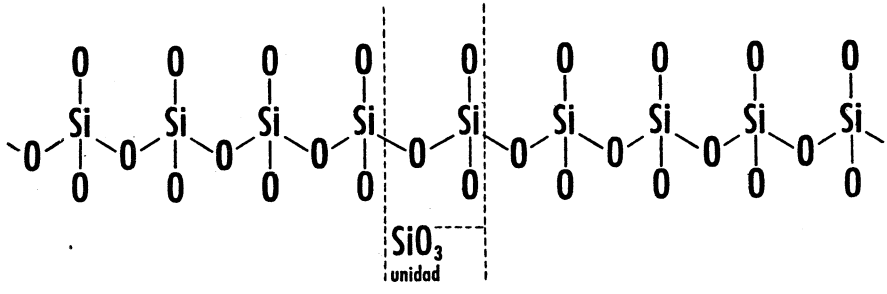


FIG. 98
Estructura de cadena de un silicato

Los oxígenos que no forman puentes entre los átomos de silicio han captado el electrón que les falta del metal. Por ejemplo $(SiO_3)_2$ AlK.

Cuando por cada átomo de Si hay tres puentes de oxígeno, los silicatos adquieren *estructura laminar* (fig. 99).

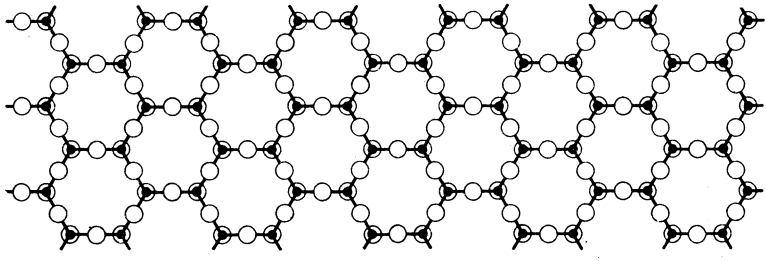


FIG. 99
Silicato laminar

Los átomos de O del plano inferior están cargados negativamente, se unen a átomos de metales y atraen a iones positivos como el aluminio. Un ejemplo característico es la *mica*, que posee exfoliación laminar. A veces las cosas se complican y los átomos de silicio son sustituidos, al menos en parte, por átomos de aluminio.

En el caso límite el átomo de silicio puede estar unido a otro átomo de silicio por cuatro puentes de oxígeno, conduciendo a una estructura tridimensional como en los feldespatos, por ejemplo la *ortaclasa* (Si_3O_8 Al K) y en las *zeolitas* (Na Al Si_2O_6, H_2O). En estos compuestos algunos átomos de silicio (Si^{4+}) son sustituidos por átomos de aluminio (Al^{3+}), quedarán entonces cargas negativas que son neutralizadas por cationes que se introducen en los huecos de la red.

La red cristalina de las zeolitas es más abierta que en los feldespatos pudiendo desplazarse los cationes por intercambio iónico. Se emplean las

zeolitas para ablandar el agua, sustituyendo los iones Na^+ de su red por los iones Ca^+ del agua dura. Para regenerar la zeolita se hace pasar a su través una disolución concentrada de cloruro sódico, pues la reacción es reversible y puede utilizarse de nuevo para depurar el agua (fig. 100).

$$\text{Zeolita-}Na^+ + Ca^{2+} \rightleftarrows \text{Ca-Zeolita} + Na^+$$

Solamente son solubles los silicatos de sodio, y potasio. El silicato sódico se vende en el comercio en disolución concentrada: "Vidrio soluble". La madera impregnada en él resulta incombustible.

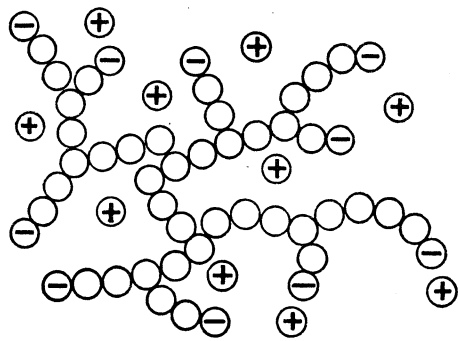


FIG. 100
Cadenas de zeolita e iones captados por ella

Los demás silicatos naturales son insolubles.

Silicatos artificiales. — Se pueden obtener a partir de la sílice silicatos artificiales destacando por su aplicación práctica los vidrios y cementos.

Vidrios. — El vidrio se obtiene fundiendo sílice (arena) con sustancias básicas como la cal, la caliza o el CO_3Na_2

$$SiO_2 + CO_3Na_2 \longrightarrow SiO_3Na_2 + CO_2\uparrow$$
$$SiO_2 + CO_3Ca \longrightarrow SiO_3Ca + CO_2\uparrow$$

La mezcla se funde en un crisol hasta quedar transparente y clara vertiéndose después en moldes. Las planchas de vidrio se obtienen vertiendo el vidrio sobre superficies planas y laminándolo posteriormente.

El vidrio se colorea por adición de óxidos de hierro y cromo (verde) y cobalto (azul).

Existen vidrios especiales en cuya composición intervienen otros elementos; por ejemplo el vidrio Pyrex que contiene además B_2O_3 y Al_2O_3. Es muy resistente a los cambios de temperatura por tener pequeño coeficiente de dilatación.

Cementos. — Son aluminosilicatos complejos obtenidos por calefacción, a temperatura elevada, de una mezcla pulverizada de caliza (CO_3Ca) y arcilla.

El material se introduce en un horno rotatorio (fig. 101) en donde llega a alcanzar la temperatura de 1500° C en el extremo más caliente. El material se aglomera en forma de bolas llamadas *"clinker"*. En el horno la caliza se ha descompuesto y ha quedado cal viva, y el silicato se ha deshidratado formándose un silicato alumínico-cálcico. El clinker se pulveriza hasta polvo finísimo. El producto resultante es el cemento *portland.*

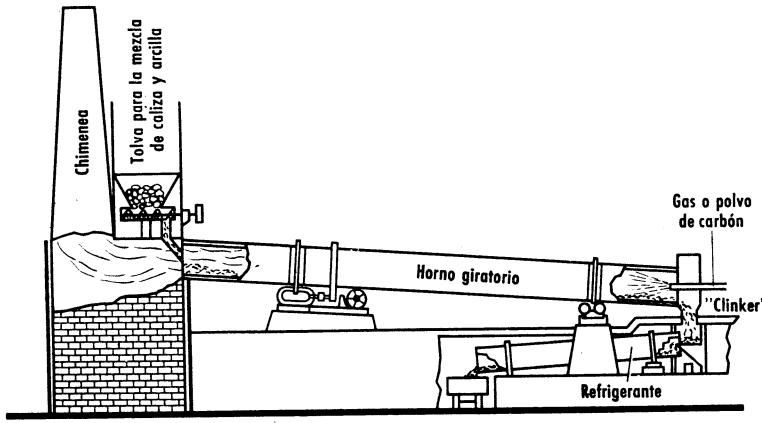


FIG. 101
Horno de cemento

El fraguado del cemento consiste en la hidratación lenta de los silicatos mediante diversas reacciones complejas, formando una estructura entrecruzada. En el proceso se desprende abundante energía calorífica.

La adición de yeso regula el tiempo de fraguado. El *hormigón* es una mezcla de arena o piedra con cemento y el agua necesaria para que quede una masa de la consistencia adecuada. Se vierte en moldes de madera solidificándose en ellos.

Ejercicios

1. ¿Se podría obtener silicio reduciendo sílice con carbono o con aluminio?
2. ¿Qué diferencias existen entre los anhídridos silícico y carbónico? Explíquense las causas.
3. ¿Cuál es la configuración espacial de la sílice?
4. ¿Qué es un puente de oxígeno? Escríbase su estructura electrónica.
5. ¿Qué es una zeolita y para qué se emplea?
6. ¿Por qué los puentes antiguos eran de piedra y ahora se pueden construir de cemento?
7. Aníbal, en cierta ocasión, ensanchó un desfiladero de rocas calcáreas con vinagre. ¿Habría podido hacer lo mismo si se hubiese tratado de granito? ¿Por qué?

8. ¿Qué peso de silicio se obtendría al reducir 80 kg de sílice con Mg y qué cantidad de este último se emplearía?
9. Se desea obtener 500 kg de vidrio con 75 % de SiO_2, 16 % de Na_2O y 9 % de CaO. ¿Qué pesos de arena, caliza y carbonato sódico se precisan? ¿Qué volumen de CO_2 se desprendería (CN)?

19. ESTADO METÁLICO

Introducción. — Algunos metales son conocidos desde tiempos remotos, incluso algunas épocas históricas reciben el nombre del metal utilizado en ellas: Edad del Cobre, Edad del Hierro, etc.

Las propiedades de estos elementos los hacen insustituibles en nuestra civilización, de aquí que se hayan estudiado ampliamente sus métodos de obtención y sus propiedades. El mejor conocimiento de unos y otros ha determinado un mayor aprovechamiento de los yacimientos minerales y la aplicación creciente de los metales obtenidos.

Estado natural de los metales. — Los metales se hallan en la naturaleza combinados, salvo ligeras excepciones.

La corteza terrestre está constituida por compuestos de los elementos metálicos que se llaman *minerales,* aquellos que son susceptibles de aprovechamiento industrial son las *menas* metálicas. A todo mineral acompañan sustancias no aprovechables que reciben el nombre de *ganga.*

Menas metálicas. — Las menas metálicas están constituidas, en general, por compuestos estables frente a los agentes atmosféricos y además insolubles, pues si no serían disueltos por las aguas de lluvia. Los minerales solubles se encuentran en depósitos subterráneos o bien disueltos en la capa acuosa de la tierra.

Las más importantes son:

Haluros: En esta forma se encuentran los metales más activos; alcalinos y alcalino-térreos, constituyendo floruros, cloruros y bromuros.

$ClNa$	Sal gema
ClK	Silvina
$Cl_2Mg,\ KCl,\ 6\,H_2O$	Carnalita
F_2Ca	Fluorita
$Na_3\ [F_6Al]$	Criolita

Menas oxidadas. — Comprende los óxidos, óxidos hidratados y oxisales tales como los sulfatos, nitratos, fosfatos, carbonatos y silicatos principalmente

Oxidos	*Sulfatos*	*Carbonatos*
Bauxita $Al_2O_3,\ H_2O$	Yeso $SO_4Ca,\ 2\,H_2O$	Siderita CO_3Fe
Oligisto Fe_2O_3	Estronciana SO_4Sr	Dolomita $CO_3Ca,\ CO_3Mg$
Magnetita Fe_3O_4	Baritina SO_4Ba	Azurita $2\,CO_3Cu,\ Cu\,(OH)_2$
Casiterita SnO_2		Malaquita $CO_3Cu,\ Cu\,(OH)_2$

Menas sulfuradas. — Se incluyen en ellas los sulfuros, sulfoarseniuros, sulfoantimoniuros, etc. Ejemplo.

Pirita de hierro (S_2Fe); *calcopirita* (S_2CuFe), *blenda* (SZn), *cinabrio* (SHg), *galena* (SPb).

En estado nativo se hallan principalmente el oro, en las arenas auríferas, y la plata y el platino; también se encuentran el cobre en pequeñas cantidades y circunstancialmente el mercurio en bolsadas en los yacimientos de cinabrio.

Procesos metalúrgicos fundamentales. — Las operaciones que se realizan para el beneficio de las menas metálicas, conducentes a la obtención de metal libre, y las de afinado posterior del metal reciben el nombre de *metalurgia.*

Aunque la metalurgia de cada metal presenta particularidades, que dependen de sus propiedades específicas, pueden distinguirse algunos métodos generales; son los siguientes:

a) *Concentración.* El primer problema que hay que resolver es la separación de la ganga, constituida por arena (sílice), etc., de la mena metálica para obtener ésta en el mayor estado posible de pureza.

Para ello se puede pulverizar el mineral y se procede a separarlo por diferencia de densidades, por sus propiedades magnéticas o por flotación.

El método de flotación consiste en mezclar el material con agua y con aceite que recubre a las partículas de la mena e impide que sean mojadas por el agua en tanto que se mojan las de ganga. Se añade al agua un agente que forma espuma y se inyecta aire. Las burbujas formadas se unen a las

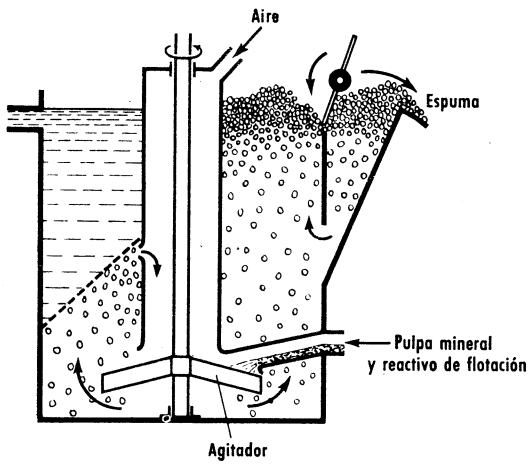


FIG. 102
Célula de flotación

partículas recubiertas de aceite dando una espuma que contiene toda la mena. En la figura 102 aparece una célula de flotación.

b) *Tostación y calcinación.* La mena concentrada se suele transformar en óxidos, para ello se calienta en contacto con el aire, eliminándose de este modo óxidos no metálicos en forma de gases. La calefacción de un sulfuro en corriente de aire se llama *tostación.*

$$2\,SZn + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,SO_2\uparrow + 2\,ZnO$$

La descomposión de un carbonato se llama *calcinación*

$$CO_3Cu,\ Cu(OH)_2 \longrightarrow CO_2\uparrow + CuO + H_2O\uparrow$$

c) *Reducción y escorificación.* Casi todos los óxidos se pueden reducir por la acción del carbono, quedando metal libre

$$2\,ZnO + C \longrightarrow CO_2 + 2\,Zn$$

o por la acción del monóxido de carbono formado en la combustión incompleta del carbono

$$3\,CO + Fe_2O_3 \longrightarrow 2\,Fe + 3\,CO_2$$

Las menas suelen ir acompañadas de sílice la cual se elimina añadiendo un *fundente,* que es una sustancia que se combina con aquélla

$$\underset{}{SiO_2} + \underset{\text{fundente}}{CO_3Ca} \longrightarrow \underset{\text{escoria}}{SiO_3Ca} + CO_2$$

para formar la *escoria;* esta última suele ser silicato, es menos densa y flota sobre el metal, separándose de él por diferencia de densidades.

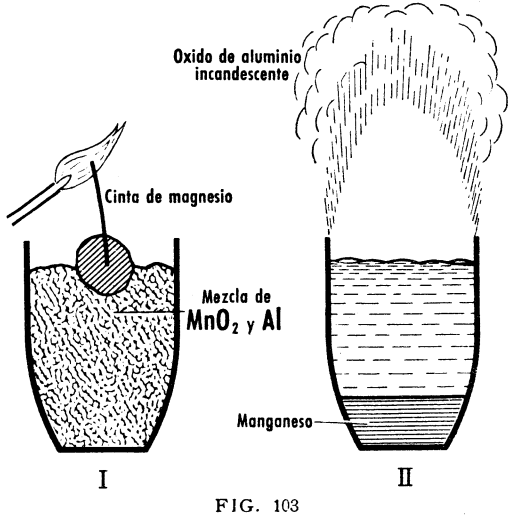


FIG. 103
Obtención de manganeso por aluminotermia

La reducción de los óxidos de metales muy activos o que forman carburos metálicos se puede realizar mezclándolos con aluminio en polvo (fig. 103).

$$4\ Al + 3\ Mn\ O_2 \longrightarrow 3\ Mn + 2\ Al_2O_3 \text{ (aluminotermia)}$$

Afinado. — El metal obtenido contiene todavía impurezas que se eliminan por un proceso de purificación posterior.

Puede hacerse por:

a) Oxidación de las impurezas mediante nueva fusión y adición de un fundente adecuado. Por ejemplo en el hierro.

b) Destilación del metal. Por ejemplo mercurio y zinc.

c) Afinado electroquímico: El metal impuro se coloca como ánodo y se deposita puro en el cátodo, quedando insolubles las impurezas. Ejemplo el cobre (fig. 104).

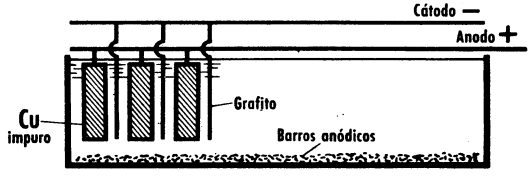


FIG. 104
Afinado electrolítico del cobre

Procesos electrometalúrgicos. — Cuando se desea obtener un metal en elevado grado de pureza o que por su actividad química fuese difícil reducirlo se recurre a la obtención por vía electroquímica.

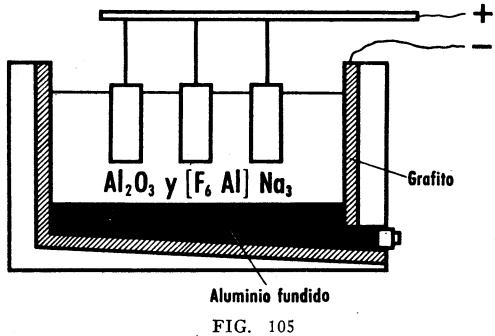


FIG. 105
Obtención electrolítica de aluminio

$$O^{=} - 2e \longrightarrow O^{\circ} \text{ (anodo)}$$
$$Al^{3+} + 3e \longrightarrow Al^{\circ} \text{ (cátodo)}$$

Los metales alcalinos, alcalinotérreos y el aluminio (fig. 105) se obtienen electrolizando sus sales fundidas o mezclas de ellas. Los metales se depositan en el cátodo. La electrólisis de disoluciones de las sales de estos metales da lugar a que se desprenda H_2 en el cátodo, por ello se electrolizan en estado fundido.

Propiedades físicas de los metales. — Los metales pulidos poseen gran poder reflector, que es la causa de su brillo metálico.

Son sólidos a temperatura ambiente, excepto el Hg que es líquido. Sus puntos de fusión y ebullición oscilan entre amplios límites; en general los elementos de los grupos intermedios del sistema periódico son los que tienen puntos más elevados.

PUNTO DE FUSIÓN Y EBULLICIÓN DE LOS METALES

Metal	Pto. fus. °C	Pto. eb. °C	Metal	Pto. fus. °C	Pto. eb. °C.
Mercurio	-39	357	Magnesio	651	1120
Sodio	97	883	Aluminio	658	2057
Estaño	232	2275	Plata	961	1955
Plomo	327	1744	Oro	1063	2600
Zinc	419	920	Cobre	1083	2310
			Hierro	1530	3235

El peso específico varía también ampliamente; desde el sodio y potasio que flotan en el agua hasta el platino, p. e. 21,4 g/cm³.

PESO ESPECÍFICO DE LOS METALES

Metal	Peso atómico	P. e g/cm³	Metal	Peso atómico	P.e g/cm³
Sodio	23	0,97	Plata	108	10,5
Magnesio	24,3	1,74	Estaño	118,7	7,3
Aluminio	27	2,70	Platino	195	21,4
Calcio	40	1,55	Oro	197,2	19,3
Hierro	56	7,8	Mercurio	200,6	13,6
Cobre	63,6	8,93	Plomo	207,2	11,34
Zinc	65,4	7,13			

Los metales cuyo peso específico es inferior a 5 se llaman *metales ligeros* y los que tienen valores superiores *metales pesados.*

Los metales son buenos conductores del calor y de la electricidad.

Las propiedades mecánicas de los metales son las que caracterizan el modo de comportarse los metales cuando se someten a fuerzas que tienden a deformarlos, son las más importantes desde el punto de vista de su aplicación.

Resisten a la tracción, es decir son *tenaces*. En general no se dejan penetrar por otros cuerpos: son *duros*. Pueden reducirse a láminas: son *maleables*. Se les puede estirar hasta reducirlos a alambres: *ductilidad*.

Estructura cristalina de un metal. — Para observar la estructura metálica se toma una porción de un metal y se pule con una rueda de esmeril y posteriormente con papeles de lija cada vez más finos y finalmente se termina el pulido con alumina y agua en una muela.

Si a cualquier superficie metálica, pulida hasta tener brillo especular, se le añaden unas gotas de ácido y se lava después con agua, al ser observada al microscopio, por reflexión, revelará que el metal está constituido por pequeños microcristales, como se observa en la fig. 106.

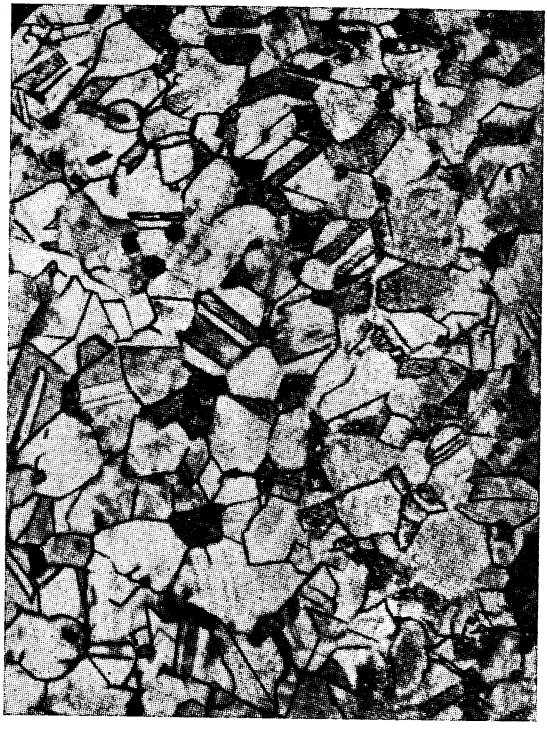


FIG. 106
Aspecto al microscopio de una probeta metalográfica

Esta estructura cristalina del metal refleja la ordenación interna de sus átomos.

Los átomos pueden disponerse formando una red cúbica centrada. Es

aquélla en la que un átomo del metal se encuentra situado en el centro del cubo, de modo que se halla rodeado de otros 8 átomos (fig. 107).

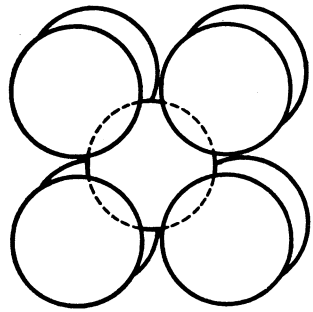


FIG. 107
Red cúbica centrada en el cuerpo

En esta forma cristalizan los metales alcalinos.

Pueden aparecer estructuras más compactas, tendiendo a dejar menos espacio entre los átomos metálicos, son éstas las redes cúbicas de caras centradas (fig. 108) y el retículo hexagonal compacto (fig. 109).

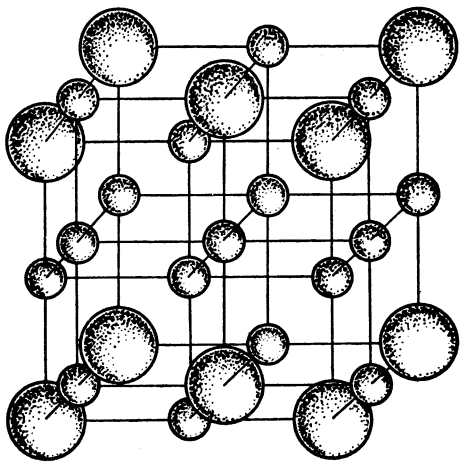


FIG. 108
Red cúbica centrada en las caras

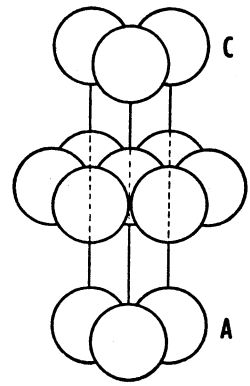


FIG. 109
Retículo hexagonal compacto

De la observación de los grabados se deduce que un metal es una molécula gigante.

En realidad los nudos del retículo cristalino se hallan ocupados por iones del metal. Los electrones, con cierto grado de libertad, se mueven

entre los intersticios de la red, constituyendo un *gas electrónico* o *nube electrónica,* compartida por todos los átomos metálicos y cuya existencia explicaría la conductividad térmica y eléctrica de los metales, así como la posibilidad de desplazamiento de unos átomos metálicos respecto a otros sin que el metal se rompa (propiedades mecánicas).

Propiedades químicas de los metales. — Los metales son elementos electropositivos, tienden a ceder electrones con facilidad, por ello se combinan con los elementos no metálicos (electronegativos) formando haluros, óxidos, sulfuros, etc.

$$3\,Cl_2 + 2\,Fe \longrightarrow 2\,Cl_3Fe$$
$$2\,Zn + O_2 \longrightarrow 2\,ZnO$$
$$S + Fe \qquad\quad SFe$$

Desplazan, salvo excepciones, al hidrógeno de los ácidos

$$Fe + 2\,ClH \longrightarrow Cl_2Fe + H_2\uparrow$$
$$Sn + SO_4H_2 \longrightarrow SO_4Sn + H_2\uparrow$$

Al combinarse con el agua desprenden, en general, hidrógeno y forman hidróxidos

$$2\,K + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,KOH + H_2\uparrow$$

Los metales libres actúan como reductores, siendo dicho carácter tanto más acusado cuando los elementos se hallen situados en la parte izquierda e inferior del sistema periódico.

Los óxidos de los metales se combinan con los anhídridos formando sales

$$SO_3 + BaO \longrightarrow SO_4Ba$$
$$CO_2 + CaO \longrightarrow CO_3Ca$$

Se combinan con el agua formando hidróxidos o bases

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

Tensión de disolución. — Se obtiene una medida de la actividad química de los metales determinando sus potenciales de contacto.

Al introducir una lámina metálica en agua se admite que tiende a disolverse, desprendiéndose iones positivos y perdiendo a la vez electrones que quedan depositados sobre aquélla. La tendencia de un metal a disolverse se llama *presión de disolución* (fig. 110)

$$Me^\circ - e \rightleftarrows Me^+$$

A medida que la lámina se vaya disolviendo se irá cargando más negativamente (por quedar en ella electrones) y la disolución irá siendo más positiva (por aumentar en ella la concentración de iones metálicos).

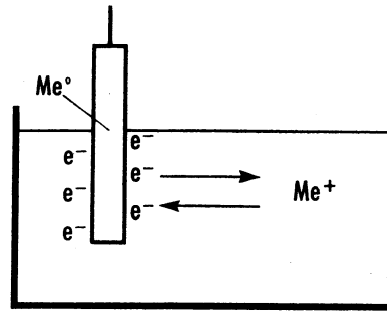


FIG. 110
Equilibrio entre una lámina metálica y los iones

Los iones tenderán a depositarse nuevamente sobre la lámina, originándose muy pronto un equilibrio entre la lámina y sus iones en la disolución, que se alcanzará cuando la tendencia del metal a disolverse y a la presión osmótica de los iones en la disolución se igualen.

Si por el contrario la disolución contuviese iones metálicos, siendo su presión osmótica superior a la presión de disolución del metal, se depositarán iones positivos sobre la lámina metálica que iría quedando cargada positivamente.

En ambos casos se tiende a alcanzar un equilibrio entre los iones en disolución y la lámina metálica, la carga eléctrica que posee el metal determina un potencial de contacto cuyo signo es el que toma la lámina frente a la disolución de sus iones. Es decir: si la lámina metálica se disuelve el signo de potencial es negativo (fig. 111). Si sobre la lámina metálica se de-

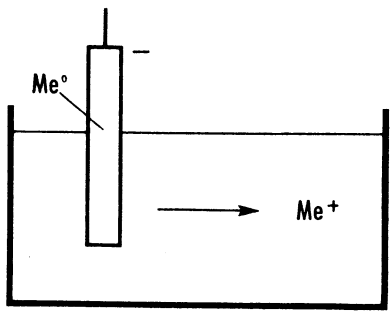


FIG. 111
El potencial tiene signo negativo

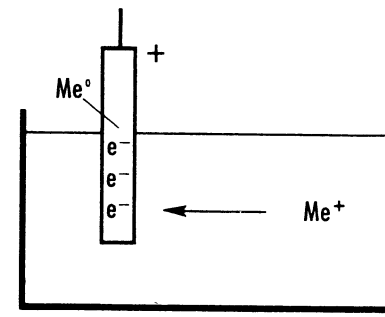


FIG. 112
El potencial tiene signo positivo

positan iones, el signo del potencial será positivo (fig. 112). El valor del potencial depende, por tanto, de la presión de disolución del metal y de la concentración iónica en la disolución.

Serie electromotriz. — La ordenación de los metales por sus potenciales de contacto da lugar a la serie electromotriz de los metales, ordenada con relación al potencial del hidrógeno, al que por convenio se le da valor cero (fig. 113).

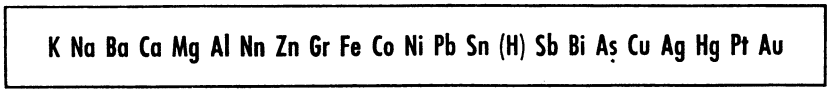


FIG. 113
Serie de tensiones

Los metales más activos que el H (mayor presión de disolución) tienen potencial negativo y los que son menos activos que él, potencial positivo (menor presión de disolución).

Consecuencias: Cualquier metal desplazará de sus combinaciones a los que se hallen en la serie por debajo de él:

$$SO_4Cu + Fe \longrightarrow SO_4Fe + Cu$$
$$Cl_2Hg + Zn \longrightarrow Cl_2Zn + Hg$$

Los metales que se hallan encima del H en la serie lo desplazarán de los ácidos, en tanto que los que se hallan por debajo no reaccionan en ellos.

$$Zn + 2\,ClH \longrightarrow Cl_2Zn + H_2$$

El cobre, la plata y el mercurio sólo pueden disolverse en ácido sulfúrico concentrado y ácido nítrico (véanse propiedades de los ácidos nítrico y sulfúrico), pero no en los ácidos clorhídrico o sulfúrico diluidos, que no son oxidantes.

Corrosión. — La acción de los agentes atmosféricos o de los reactivos químicos sobre la superficie de los metales determina modificaciones en la misma, que reciben el nombre general de *corrosión metálica,* quedando la superficie con un aspecto irregular (corroído).

En general cualquier metal expuesto al aire se oxida con mayor o menor facilidad, que dependerá de su actividad química. Los óxidos formados en presencia de la humedad atmosférica pueden transformarse en hidróxidos y éstos en carbonatos por acción del anhídrido carbónico atmosférico.

En general se observa que los fenómenos de corrosión son más acentuados en atmósferas húmedas, pues el oxígeno disuelto es más activo que el gaseoso (fig. 114).

Las sales disueltas en el agua también colaboran a los fenómenos de corrosión.

A veces las capas de óxido formadas protegen al metal del ulterior ataque, este es el caso del aluminio y zinc que quedan recubiertos de una capa compacta de hidróxido que les protege.

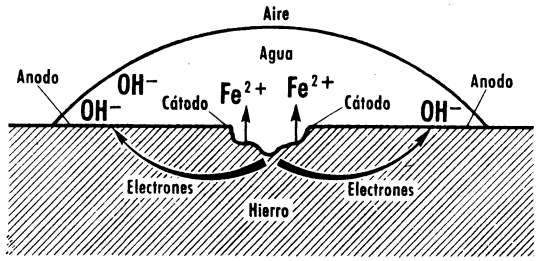


FIG. 114
Corrosión del hierro

El óxido férrico, por el contrario, no constituye película y no protege al metal. El cobre en presencia del aire húmedo queda recubierto de una capa verdosa que es el carbonato básico de cobre.

Los metales menos activos que el hidrógeno no sufren apenas fenómenos de corrosión y de ahí su aplicación en joyería (plata, oro, platino).

Para evitar los fenómenos de corrosión se ponen en práctica algunas de las técnicas siguientes:

a) Recubrimiento de los metales, especialmente hierro, por métodos electrolíticos con otro metal menos atacable, ejemplo el niquelado, cromado o bien zincado (galvanizado), o estañado (hojalata) (fig. 115).

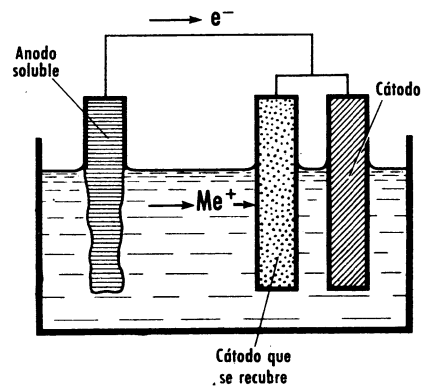


FIG. 115
Protección electroquímica

b) Anodizado del aluminio, en el que el metal se coloca como ánodo en una cuba electrolítica formándose una capa protectora de óxido.

c) Recubrimiento con pinturas. Las superficies de hierro se recubren con una capa de minio, óxido rojo (Pb_3O_4), y luego se pintan.

Aleaciones. — Son las mezclas de metales obtenidas fundiendo dos o más metales y enfriando la masa fundida. El producto obtenido puede ser o no homogéneo, observado al microscopio.

En general los metales que forman aleaciones deben guardar ciertas analogías en cuanto a sus estructuras cristalinas.

La presencia de pequeñas cantidades de un metal en la masa de otro provoca profundas alteraciones en las propiedades de los mismos de aquí que se estudien todas las posibilidades para obtener materiales más resistentes o más ligeros, más duros, etc., por medio de aleaciones.

El hierro y el acero se emplean aleados con vanadio, cromo, manganeso, molibdeno, wolframio, níquel, etc., para la fabricación de herramientas, vigas, raíles, etc.

Entre las aleaciones de cobre más utilizadas se halla el *bronce*, es una aleación de 80-90 por 100 cobre y 10-20 por 100 estaño. La *plata alemana* (60 por 100 Cu— 20 por 100 Ni —20 por 100 zinc), el *Constantan* (60 por 100 Cu —40 por 100 Ni). Los metales de *acuñar*, como la plata y el oro, se utilizan en aleaciones con el cobre, en proporción variable, para hacerlos más duros.

Aleaciones ligeras, utilizadas para construcción en aeronáutica, son el *magnalio* (30 por 100Mg y 70 por 100 Al) y el *duraluminio* (92 por 100 Al, 5 por 100 Cu, 2 por 100 Mg y vestigios de silicio y manganeso).

El mercurio forma con los metales aleaciones que se llaman *amalgamas*, pudiendo ser líquidas según la proporción de mercurio.

Ejercicios

1. Defínanse los conceptos de mena y ganga.
2. Cítense ejemplos de menas haluradas, oxidadas y sulfuradas.
3. ¿En qué consiste la operación de flotación?
4. ¿Qué les ocurre al carbonato de plomo y al sulfuro arsenioso al ser calentados en corriente de aire?
5. Formúlense las reacciones que tienen lugar entre los óxidos de cobre, plomo y estaño y el carbono.
6. ¿Qué metales se obtendrían en la aluminotermia del óxido crómico, anhídrido molíbdico, anhídrido vanádico y anhídrido silícico? Escríbanse las reacciones.
7. Formúlense los cambios que tienen lugar en los electrodos al electrizar cloruro cálcico fundido e hidróxido potásico fundido.
8. ¿Cuál de los metales siguientes tendrá más tendencia a combinarse con el oxígeno y con el cloro: aluminio, hierro, estaño, cesio y sodio? Escríbanse las reacciones con el oxígeno.
9. ¿Qué reacciones tienen lugar entre:

SO_4Ag_2 + Zn ⟶
Cl_3Au + Fe ⟶
SO_4Cu + Zn ⟶
ClH + Sn ⟶
SO_4H_2 (conc.) + Ag. ⟶
SO_4H_2 (dil.) + Hg ⟶

10. ¿Qué es la corrosión metálica y cómo se impide?

11. ¿Qué peso de caliza (CO_3Ca) es necesario emplear para formar escoria con la sílice presente en 1 Tm de mineral de hierro que contiene 25 % de la misma? ¿Qué volumen de gas se desprende medido a 500° C y 740 mm de Hg?

20. SIDERURGIA Y PRODUCTOS SIDERÚRGICOS

Menas del hierro y yacimientos. — El hierro es el más abundante de los metales con la única excepción del aluminio, habiéndose obtenido el metal ya en épocas prehistóricas.

Aparte de pequeñas cantidades en estado nativo, en los meteoritos, se halla en forma de óxidos, carbonatos y sulfuros.

Las menas más explotadas son: la *magnetita* (Fe_3O_4), óxido ferroso-férrico, que existe en gran cantidad en Suecia, Noruega, Pensilvania y en los Urales. Es el mineral de hierro más puro.

El óxido férrico anhidro (Fe_2O_3) cuyos minerales son el *oligisto* y la *hematites roja* o "campanil", en esta última forma se encuentra en Vizcaya y en los yacimientos del Lago Superior, en Estados Unidos. La *limonita* es óxido hidratado (Fe_2O_3, nH_2O).

El carbonato ferroso o *siderita* se halla en yacimientos en Estiria y en España, en Teruel.

La pirita de hierro, S_2Fe, debe tostarse previamente a 1500° C para eliminar lo más completamente posible el azufre. Del óxido de hierro formado se obtiene en la actualidad hierro.

Obtención del hierro. — A) *Procesos metalúrgicos fundamentales.* El punto de partida en la metalurgia del hierro es su óxido ya sea natural u obtenido por tostación o calcinación de la mena.

Para transformar el óxido en metal utilizable se realizan dos procesos fundamentales.

1.° Reducción del óxido por el monóxido de carbono, realizándose las operaciones en un alto horno en el cual se produce el "arrabio" o *fundición*, que contiene impurezas.

2.° Afinado de la fundición en el que se eliminan las impurezas obteniéndose las diversas variedades industriales de hierro.

B) *Descripción del alto horno* (fig. 116). Sus partes esenciales son:

1.° *Tragante* o boca de carga, con aberturas laterales para salida de gases.

2.° *Cuba*, que es de forma tronco-cónica.

3.° *Vientre*, parte cilíndrica.

4.° *Atalajes*, tronco de cono con la base menor hacia abajo, que se halla rodeado de planchas de acero enfriadas exteriormente por agua.

5.° *Obra*, zona en la cual desembocan las *toberas*, conducciones por las que se inyecta aire caliente a presión.

6.º *Crisol,* en donde se recoge el hierro fundido y la escoria. Existen dos orificios, uno superior para extracción de la escoria y otro inferior para la salida de la fundición.

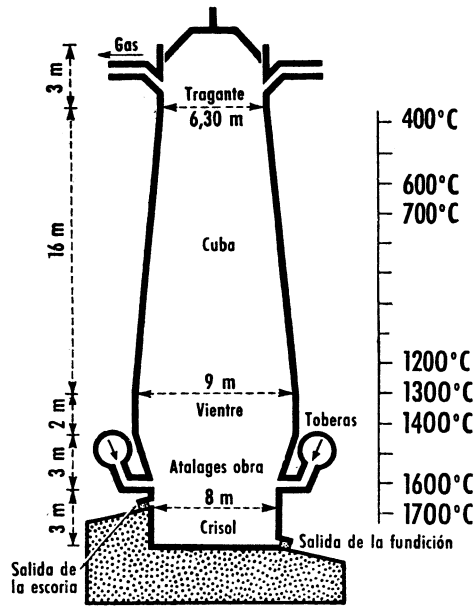


FIG. 116
Esquema de un alto horno

C) *Transformaciones que tienen lugar en el alto horno.*

En el alto horno se introduce una mezcla de carbón de cok, mineral y carbonato cálcico, que actúa de fundente.

Una corriente de aire ascendente produce la combustión del carbono.

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

pero el anhídrido carbónico se reduce mediante el cok al rojo

$$C + CO_2 \rightleftarrows 2\,CO$$

El monóxido de carbono actúa de reductor de los óxidos de hierro

$$CO + Fe_2O_3 \longrightarrow CO_2 + 2\,FeO$$
$$CO + FeO \rightleftarrows CO_2 + Fe$$

El hierro fundido gotea en el crisol.

La eliminación de la ganga silicea del mineral de hierro se realiza me-

diante la formación de una "escoria" de silicato cálcico mediante las reacciones:

$$\underset{\text{fundente}}{CO_3Ca} + \text{calor} \rightleftarrows CO_2\,(g) + CaO\,(s)$$

$$\underset{\text{ganga}}{SiO_2\,(s)} + CaO\,(s) \longrightarrow \underset{\text{escoria}}{SiO_3Ca\,(l)}$$

Si la ganga fuese caliza se emplearía como fundente arcilla.

La escoria fundida cae al crisol en donde, por su menor densidad, flota sobre el hierro fundido.

Fundiciones. — El producto obtenido en el alto horno se llama *fundición,* contiene alrededor de un 5 por 100 de C, silicio, manganeso y cantidades menores de fósforo y azufre.

Cuando la temperatura del alto horno no excede en los atalajes de 1300° C, el C se halla disuelto en el hierro formando el carburo de hierro llamado *cementita* (CFe_3), se obtiene la *fundición blanca.*

Cuando la temperatura en los atalajes se aproxima a los 1500° C el carbono se halla parcialmente en forma de grafito, el producto obtenido es la *fundición gris.*

Las fundiciones blancas son densas (p. e = 7,5 g/cm^3) y no son aptas para el moldeo, por experimentar fusión pastosa, y son duras. Se destinan a la obtención de aceros.

La fundición gris es menos densa (p. e. = 7 g/cm^3), funde (1200° C) dando un líquido fluido (1250° C) que puede moldearse fácilmente.

Afinado de la fundición: Hierro dulce y aceros. — La composición de la fundición oscila entre 3 a 5 por 100 de C; 0,5 a 4 por 100 Si; 0,5 a 3 por 100 de Mn; de 0,01 a 1 por 100 de S y a veces de 0,1 a 2 por 100 de P. El objeto del afinado es principalmente el conseguir eliminar el carbono, "descarburación", hasta una proporción del 1,5 por 100 o inferior, para obtener los *aceros* o hasta una proporción inferior al 0,5 por 100 C: hierros comerciales. En el afinado se eliminan también, total o parcialmente, los otros elementos extraños.

Todos los métodos de afinado se fundan en la oxidación del carbono y de las otras impurezas (Mn Si, S,P). Las reacciones que experimentan en dichos procesos son:

$$2\,C + O_2 \longrightarrow 2\,CO\ (g) + \text{calor}$$

$$Si + O_2 \longrightarrow SiO_2\ (s) + \text{calor}$$

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2\ (g) + \text{calor}$$

$$4\,P + 5\,O_2 \longrightarrow 2\,P_2O_5\ (g) + \text{calor}$$

$$2\,Mn + O_2 \longrightarrow 2\,MnO\ (s) + \text{calor}$$

La sílice se combina con un fundente formando una escoria; asimismo el anhídrido fosfórico pasa a la escoria

$$3\,CaO + P_2O_5 \longrightarrow (PO_4)_2\,Ca_3$$

Los procedimientos de afinado son tres:

Pudelado. Para obtener el hierro dulce, variedad de la que se han eliminado prácticamente todas las impurezas, especialmente el C, se colocan los lingotes de fundición en la solera de un horno de "reverbero" (fig. 117), las llamas reflejadas desde el techo y las paredes laterales sobre el hierro fundido, oxidan sus impurezas. A medida que éstas se eliminan el hierro adquiere consistencia pastosa, debiendo removerse con ganchos, operación que se llama "pudelar" y que se realiza manualmente. Se extrae finalmente el hierro con los ganchos, golpeándole mediante un martillo hidráulico para expulsar las escorias. El procedimiento ha perdido importancia ante el método Bessemer.

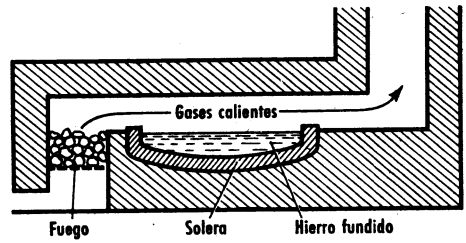


FIG. 117
Horno de reverbero

Procedimiento Bessemer. El método se funda en la oxidación de las impurezas haciendo burbujear aire caliente en el hierro fundido. El calor desprendido en las reacciones mantiene el metal fundido.

La operación se realiza en aparatos llamados *convertidores* (fig. 118), con capacidades de hasta 30 toneladas. El convertidor está recubierto in-

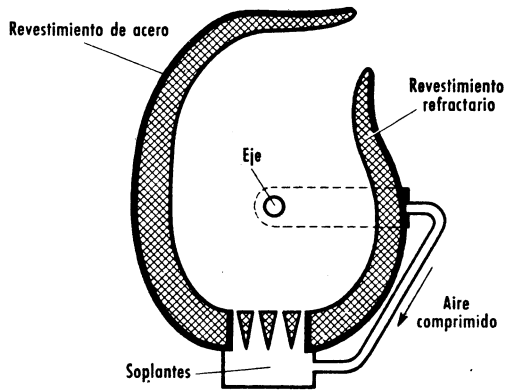


FIG. 118
Convertidor Bessemer

teriormente de ladrillos refractarios de sílice y se mueve alrededor de un eje horizontal. Por la parte inferior se insufla el aire a presión de 2 atms.

La operación suele durar unos 20 minutos, regulándose su duración por observación de la coloración de las llamas que salen por la boca del convertidor.

Se añade a la fundición a afinar algo de aleación de ferromagneso, la presencia de la cual permite la oxidación de casi todo el carbono sin que el hierro se oxide.

La rapidez del proceso impide que se obtengan aceros finos.

Procedimiento de Siemens-Martin. La oxidación de las impurezas se realiza en un horno abierto, en el que la calefacción se realiza mediante el calor producido en la combustión de gas pobre ($CO + N_2$) con exceso de aire.

En la solera del horno (fig. 119) se coloca la fundición mezclada con óxido férrico y chatarra de hierro (que se halla oxidada) y un fundente.

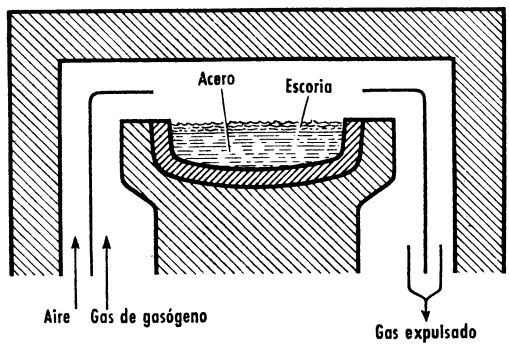


FIG. 119
Horno abierto Siemens

La oxidación de las impurezas se realiza mediante el oxígeno del óxido férrico del mineral o de la chatarra. El fundente forma una escoria que flota sobre la masa fundida y la protege de la oxidación. La operación es más lenta que en el Bessemer pero puede regularse mejor y el producto obtenido es más uniforme. Se obtienen de 100 a 200 toneladas cada 10 horas.

Los hornos eléctricos se aplican en manufacturas de acero, con el mismo fundamento que en el procedimiento Siemens-Martin, aventajando a éste en las elevadas temperaturas que pueden alcanzarse y en la rapidez del proceso. La capacidad de los hornos suele ser de unas 30 toneladas. La figura 120 muestra el esquema de un horno eléctrico.

Aceros especiales. — La industria precisa materiales de elevada dureza, resistencia al choque, a la tracción, etc., se precisa mejorar las cualidades mecánicas de los aceros mediante su aleación con otros elementos. Estas

aleaciones son los *aceros especiales,* de los que se citarán algunos ejemplos.

Aceros para máquinas de altas velocidades: Dichas máquinas, o partes de ellas que son sometidas a fricción, adquieren temperaturas elevadas debiendo soportarlas sin que el acero pierda dureza.

Suelen construirse con aleaciones que contienen 15 por 100 de wolframio, 4 por 100 de cromo, 1 por 100 de vanadio. A veces se sustituye el wolframio por el molibdeno.

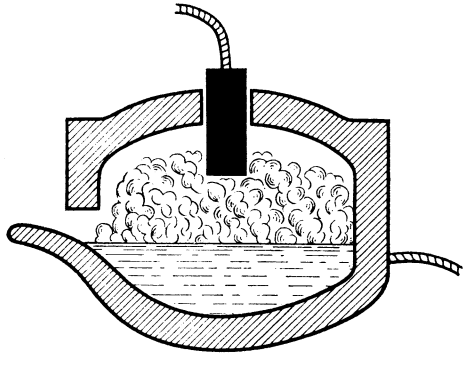


FIG. 120
Horno eléctrico

Acero para construcción: Las aleaciones para fabricación de vigas de puentes suelen contener 3 por 100 de Níquel, 1 por 100 de Cr y pequeñas cantidades de Mn y V. Se utilizan también para construcción de chasis de automóvil.

Acero para raíles: En la construcción de raíles para curvas se suele emplear una aleación con 10 por 100 de Mn.

Acero inoxidable, empleado principalmente para cuchillería suele contener 12 por 100 de cromo.

Propiedades físicas y tecnológicas de los aceros. — El hierro puro es blanco grisáceo (p. e. = 7,9 g/cm^3).

Se vuelve pastoso a los 900° C, a cuya temperatura se puede forjar. Funde a 1527° C. Se imanta en el campo magnético, cesando la imantación al cesar la acción inductora. Es buen conductor del calor y la electricidad, aunque inferior al cobre, tenaz, dúctil y maleable.

Los aceros son sólidos grisáceos, funden a 1420° C, dependiendo de su contenido en carbono.

Se imantan en el campo magnético, conservando el magnetismo aunque cese la acción inductora.

Las propiedades mecánicas de los aceros dependen del contenido en carbono y también de la velocidad de enfriamiento o tratamiento térmico que reciben.

CLASES DE ACEROS

Aceros extradulces	0,15 % C
Aceros dulces entre	0,15 y 0,25 % C
Aceros duros entre	0,45 y 0,6 % C
Aceros extraduros mayor de	0,75 % C

Para comunicar elasticidad al acero, ductilidad y maleabilidad debe enfriarse lentamente.

Si el acero se calienta a elevada temperatura y se enfría súbitamente, introduciéndolo en agua o aceite u otro líquido frío, se modifican profundamente sus propiedades mecánicas. La operación se llama *templado*. Mediante el temple aumenta la resistencia a la ruptura, la dureza y la elasticidad, a la vez el acero se vuelve frágil y por ello no sería utilizable en muchos casos.

Para hacer perder la dureza se calienta el acero hasta una temperatura inferior a la que se calentó antes del templado, operación que se llama *recocido*. Con ella disminuye la fragilidad.

Propiedades químicas del hierro. — El hierro arde en amtósfera de oxígeno puro

$$3\,Fe + 2\,O_2 \longrightarrow Fe_3O_4$$

Por la acción del aire húmedo experimenta el fenómeno de corrosión.

A 700° C descompone el vapor de agua

$$3\,Fe + 4\,H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 2\,H_2$$

El cloro seco no ataca al hierro, lo que permite transportarlo en estado líquido en cilindros de acero, se combina, sin embargo, en presencia de vestigios de humedad

$$3\,Cl_2 + 2\,Fe \longrightarrow 2\,Cl_3\,Fe$$

Calentando al rojo, hierro y flor de azufre, se forma sulfuro

$$S + Fe \longrightarrow S\,Fe$$

El Fe desplaza al hidrógeno de los ácidos diluidos no oxidantes, produciendo sales ferrosas

$$Fe + 2\,Cl\,H \longrightarrow Cl_2Fe + H_2$$
$$Fe + SO_4H_2 \longrightarrow SO_4Fe + H_2$$

Los ácidos nítrico y sulfúrico concentrados y fríos no atacan al hierro, pudiendo guardarse en recipientes construidos con dicho metal.

El ácido sulfúrico concentrado y caliente ataca al hierro

$$6\,SO_4H_2 + 2\,Fe \longrightarrow SO_4Fe + 3\,SO_2 + 6\,H_2O$$

El ácido nítrico diluido y caliente también oxida al hierro

$$4\,NO_3H + Fe \longrightarrow (NO_3)_3Fe + NO + 2\,H_2O$$

Ejercicios

1. ¿Qué reacciones experimenta el óxido de hierro en el alto horno?
2. ¿Qué es la escoria y cómo se forma?
3. Explicar las diferencias que existen entre la fundición y el acero.
4. ¿Cuál es el fundamento químico del afinado de la fundición?
5. Establecer las diferencias existentes en los procesos de Bessemer y Siemens-Martin.

QUIMICA ORGANICA

21. CARACTERES GENERALES. HIDROCARBUROS SATURADOS

Naturaleza de los compuestos orgánicos. — El calificativo orgánico se aplicaba a todas aquellas sustancias que se producían por los organismos vivientes, vegetales y animales. Si bien desde antiguo se conocían y se utilizaban muchas de ellas, tales como el azúcar, el ácido acético del vinagre, el colorante índigo y la púrpura de Tiro, desarrollándose métodos para su obtención y empleo, su composición era desconocida, sustentándose la idea de la necesidad de la existencia de una fuerza vital para su formación. Wöhler demostró en 1828 que podía sintetizarse urea en el laboratorio mediante los procedimientos químicos corrientes, únicamente calentando isocianato amónico

$$C\,NO\,NH_4 \longrightarrow O = C \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

Puesto que la urea se halla en la orina de los animales, su síntesis abrió el camino para intentar la de otros cuerpos, como así se ha ido consiguiendo. La síntesis del caucho, del petróleo, el alcanfor y otros productos complejos son exponentes de las posibilidades de esta rama de la química.

Aunque ha persistido la denominación de química orgánica se entiende por tal la que estudia un grupo de compuestos todos los cuales poseen

carbono, muchos de ellos contienen, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno como principales elementos, figurando en menor número de èllos cloro, azufre o fósforo y otros elementos.

Caracteres distintivos de los compuestos orgánicos. — En los compuestos del carbono pueden hallarse diversas propiedades comunes que los distinguen de los compuestos inorgánicos.

1.° Los compuestos son sustancias gaseosas, líquidas o sólidas de punto de fusión muy bajo, casi ninguno sobrepasa los 400° C.

2.° No son solubles en agua, aunque existan excepciones tales como el azúcar, alcohol, el ácido acético, siendo solubles en disolventes orgánicos.

3.° El enlace es, en general, covalente, lo que viene corroborado por sus bajos puntos de fusión o ebullición y su insolubilidad en agua.

4.° Las reacciones orgánicas, por tener lugar entre moléculas, son muy lentas.

Caracteres del átomo de carbono. — Las propiedades de los compuestos del carbono derivan de las especiales características del átomo del elemento. El carbono (Z = 6) posee 4 electrones en su nivel L, para adquirir la estructura de octeto precisaría bien captar o perder 4 electrones, ambas posibilidades son difíciles, ofreciendo menor dificultad la consecución de la estructura electrónica estable de gas noble por compartición de electrones, ya de otros átomos de carbono o de diversos elementos. *En todos los compuestos orgánicos el C es tetravalente.*

Como se vio al estudiar el carbono, en las proximidades de un átomo del elemento sólo pueden colocarse otros cuatro átomos (Red del diamante), ello significa que las fuerzas de enlace se ejercen en el C en cuatro direcciones preestablecidas, debiendo situarse los átomos que a él se unan en los vértices de un tetraedro regular hipotético (fig. 121).

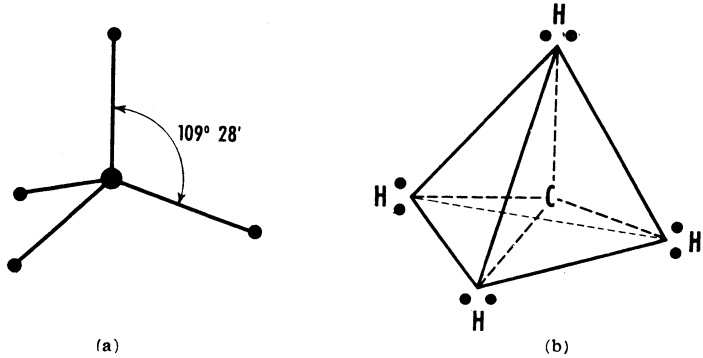


FIG. 121

a — Direcciones de valencia en el átomo de C. b — Las cuatro valencias se hallan dirigidas hacia los vértices de un tetraedro

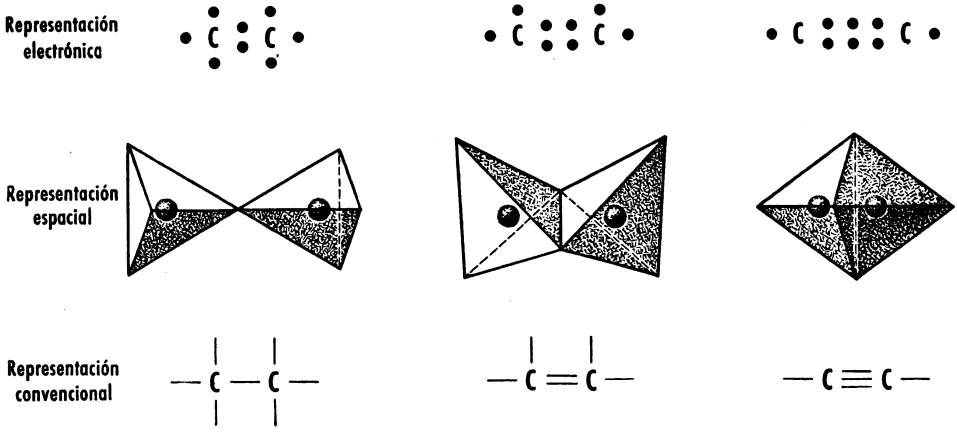
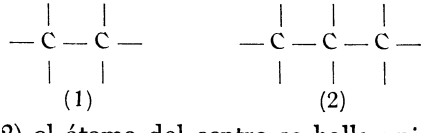


FIG. 122
Representaciones de los enlaces C-C

Los átomos de C pueden unirse entre sí, de tres modos (fig. 122)
a) Compartiendo un par electrónico: Enlace simple
b) " dos pares de electrones: Enlace doble
c) " tres " " " " triple.

Cada par electrónico compartido entre dos átomos de carbono o entre un átomo de carbono y de otro elemento se representa por un guión (—), que significa una valencia intercambiada.

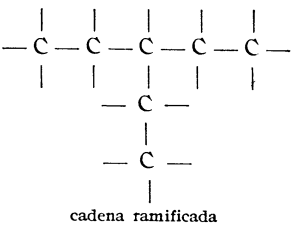
Cadenas carbonadas. — Al unirse entre sí los átomos de C forman cadenas. La más sencilla sería la formada por dos átomos de C, unidos por una sola valencia (1)



En la fórmula (2) el átomo del centro se halla unido por una valencia a cada uno de los átomos contiguos, quedando las otras dos libres. Ambas son cadenas *abiertas*.

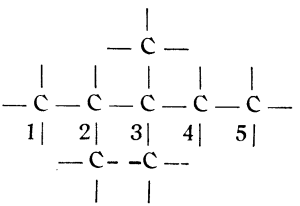
Cuando los átomos de carbono forman un *anillo* o *ciclo* la cadena es cerrada

Se llaman cadenas *ramificadas* las laterales derivadas de otra cadena de mayor longitud, que es la *principal*



cadena ramificada

Por su posición en la cadena los átomos de carbono pueden ser *primarios, secundarios, terciarios* o *cuaternarios,* según se hallen unidos respectivamente a 1, 2, 3 o 4 átomos de carbono distintos. En el grabado se observan las diferentes clases de átomos de carbono



1, 5 átomos de carbono primarios

4 » » » secundario

2 » » » terciario

3 » » » cuaternario

Hidrocarburos. — Son los compuestos constituidos por átomos de carbono e hidrógeno exclusivamente.

Por la forma de su cadena se clasifican en *acíclicos* o de cadena abierta y *cíclicos* o de cadena cerrada.

Según el enlace existente entre los átomos de carbono existen diversos tipos.

a) Hidrocarburos saturados o de la serie de metano CH_4; cuando todos los átomos de carbono se hallan unidos por enlace sencillo.

b) Hidrocarburos etilénicos (C_2H_4), si en la cadena existen al menos dos átomos de carbono unidos por un enlace doble.

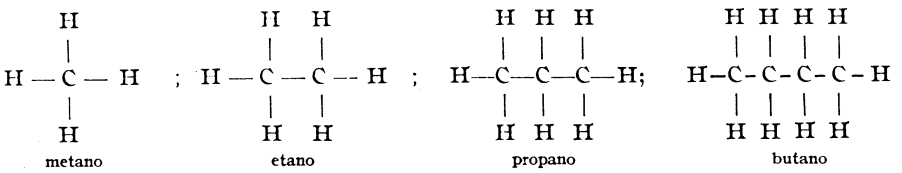
c) Hidrocarburos derivados del acetileno (C_2H_2) en los que existen al menos un par de átomos de carbono unidos por un enlace triple.

d) Hidrocarburos aromáticos derivados del benceno C_6H_6.

Los tres primeros tipos son de cadena abierta y el último de cadena cerrada.

Hidrocarburos saturados acíclicos. — Derivan del metano que sólo posee un átomo de C, unido a 4 átomos de hidrógeno. Se caracterizan por poseer enlace simple, cuyas representaciones aparecen en la fig. 122 (a).

Los tres siguientes son el etano, propano y butano.



Es decir, que los cuatro hidrocarburos se han nombrado utilizando un prefijo especial: *met–; et–; prop–* o *but–;* y en los siguientes el número de átomos de carbono se indica utilizando los numerales griegos correspondientes (penta, hexa, hepta, etc.); empleando para todos la terminación *ano,* propia de los hidrocarburos saturados.

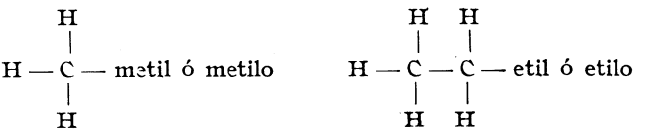
Como se observa entre el etano y el propano existe solamente la diferencia en un grupo $-CH_2-$ y análogamente entre éste y el butano, constituyendo lo que se llama *serie homóloga* de los hidrocarburos saturados.

Fórmulas		Fórmulas empíricas
CH_4	metano	CH_4
CH_3-CH_3	etano	C_2H_6
$CH_3-CH_2-CH_3$	propano	C_3H_8
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	butano	C_4H_{10}
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	pentano	C_5H_{12}
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	hexano	C_6H_{14}

Un hidrocarburo saturado se puede representar por la fórmula general

$$C_n\ H_{2n+2}$$

Radicales. – Si el metano o etano perdiesen un átomo de H, quedarían los restos:



en los que el átomo de carbono tiene una valencia sin saturar. A estos restos se les llama *radicales alkílicos.* Su nombre se forma con el prefijo del hidrocarburo de igual número de átomos de carbono y la terminación *il* o *ilo.*

Isomería. – Son cuerpos isómeros aquellos que poseyendo igual fórmula, es decir igual número de átomos de cada clase, poseen algunas propiedades distintas. Así por ejemplo, si se considera el butano, $C_4\ H_{10}$, pueden escribirse dos fórmulas estructurales y distintas

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

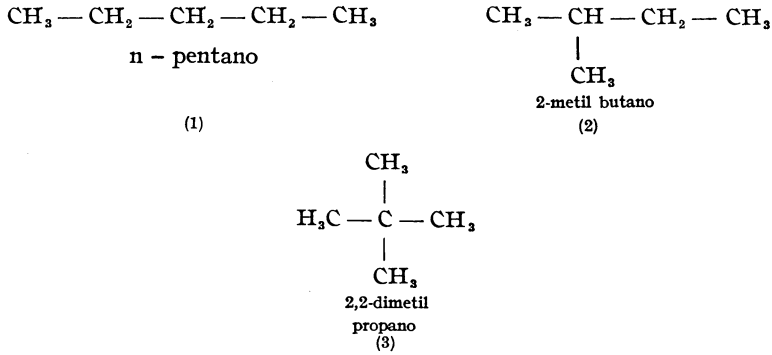
n – butano

(n = normal)

$CH_3-CH(CH_3)-CH_3$

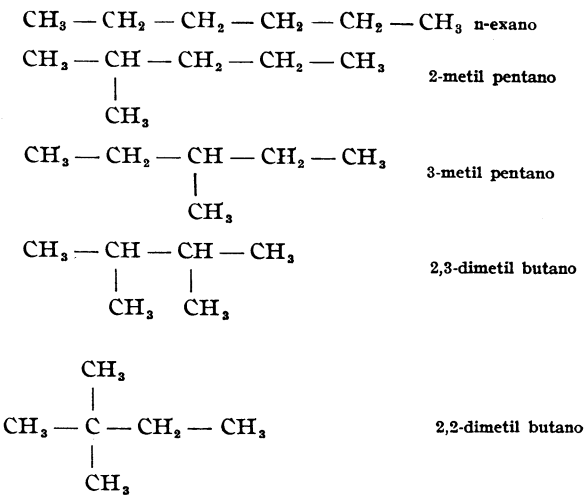
iso-butano (iso = isómero)
ó 2-metil propano

Para nombrar las cadenas ramificadas se procede a numerar la cadena principal, por el extremo más próximo a la primera ramificación. El nombre se forma con el número del átomo de carbono donde se halle la ramificación designando ésta con el nombre del radical correspondiente y así tantas veces cuantas ramificaciones existan, nombrándose por último la cadena principal. La nomenclatura de los isómeros del pentano aclarará la norma de formulación.



Al isómero de cadena larga (1) se suele anteponer la letra n—. Cuando en un mismo átomo de C (3) hay más de una ramificación el número de dicho átomo debe repetirse tantas veces cuantas ramificaciones existan.

En la nomenclatura de los isómeros del exano se observará la aplicación de las normas anteriores



Síntesis de los hidrocarburos saturados. — Se forman al reaccionar el ioduro de un radical alkílico con sodio

$$\begin{array}{l} CH_3- \\ \text{ioduro} \\ CH_3- \end{array} \left| \begin{array}{ll} I & Na \\ \text{de metilo} + & \\ I & Na \end{array} \right| \longrightarrow 2\,INa + CH_3-CH_3$$

2.º En la fusión de sales sódicas de ácidos orgánicos con NaOH se obtienen hidrocarburos de un átomo de carbono menos que la sal del ácido de que se partió:

$$\underset{\text{acetato sódico}}{CH_3-COO\,Na}\ (s) + Na\,OH\ (s) \longrightarrow CH_4 \uparrow\ (g) + CO_3Na_2\ (s)$$

Propiedades. — 1) *Físicas.* Los cuatro primeros términos de la serie son gaseosos, hasta el término de 16 átomos de carbono líquidos y en adelante son sólidos.

Son menos densos que el agua. Los puntos de fusión y ebullición aumentan con el peso molecular de los compuestos, es decir aumentan con el número de átomos de carbono.

Todos son insolubles en agua y solubles en disolventes orgánicos (éter, benceno, etc.). Tienen olor a petróleo.

2) *Químicas.* Los hidrocarburos parafínicos son, en general, inertes frente a los reactivos químicos, especialmente los de cadena normal.

Con el oxígeno arden con llama luminosa y calorífica.

$$C_5H_{12} + 8\,O_2 \longrightarrow 5\,CO_2(g) + 6\,H_2O\,(vap.) + \text{calor}$$

Las mezclas de hidrocarburos y cloro, iluminadas por la luz, reaccionan violentamente. Con bromo la reacción es menos violenta.

$$\begin{array}{l} H\ H \\ |\ \ | \\ H-C-C- \\ |\ \ | \\ H\ H \end{array} \left| \begin{array}{lll} H & + & Cl \end{array} \right| -Cl \longrightarrow ClH + \underset{\text{Cloruro de etilo}}{CH_3-CH_2Cl}$$

En esta reacción el átomo de H, ha sido sustituido por un átomo de halógeno, se llama reacción de *sustitución.*

Con el ácido nítrico reaccionan a elevada temperatura (420º C), dando compuestos nitrados.

$$\begin{array}{l} H\ H\ H \\ |\ \ |\ \ | \\ H-C-C-C-H \\ |\ \ |\ \ | \\ H\ H\ H \end{array} + HO-N \begin{array}{l} \nearrow \overline{O}\,| \\ \longrightarrow \\ \searrow \overline{O} \end{array} \longrightarrow \underset{\substack{\text{nitro-propano} \\ \text{(radical nitro } NO_2\text{-)}}}{CH_3-CH_2-CH_2-NO_2} + H_2O$$

Metano. — También llamado gas de los pantanos, se origina en la descomposición de la materia orgánica. Se encuentra, asimismo, en bolsadas

en los filones de las minas de carbón, recibiendo entonces el nombre de grisú y en bolsadas de gas natural, que se utiliza profusamente, en Italia, Francia y Estados Unidos, como sustitutivo del gas del alumbrado para usos industriales y domésticos.

En el laboratorio se obtiene por los métodos generales indicados; específicamente por hidrólisis del carburo alumínico

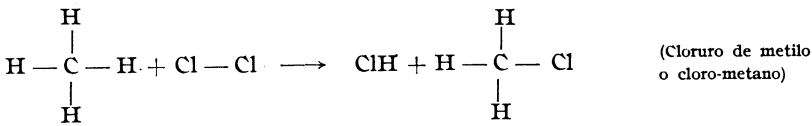
$$C_3Al_4(s) + 12\,H_3O^+ + 12\,OH^- \longrightarrow 3\,CH_4(g) + 4\,Al(OH)_3(s) + 12\,H_2O\ (1)$$

Propiedades. — Es incoloro, inodoro, insípido, insoluble en agua, siendo soluble en los disolventes orgánicos.

Arde en el aire con llama incolora, que apenas deja residuo carbonoso, la combustión es fuertemente exotérmica y muy rápida determinando ambos factores que según las proporciones la mezcla de metano y oxígeno arda con explosión

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g) + \text{calor}$$

Con el cloro da reacciones de sustitución



(Cloruro de metilo o cloro-metano)

pueden llegar a sustituirse todos los átomos de hidrógeno paulatinamente

$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{dicloro metano}}{CH_2Cl_2} + ClH$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\substack{\text{tricloro metano}\\ \text{o CLOROFORMO}}}{CH\,Cl_3} + ClH$$

$$CH\,Cl_3 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\substack{\text{tetracloruro}\\ \text{de carbono}}}{C\,Cl_4} + ClH$$

Ejercicios

1. ¿Qué se entiende por compuesto orgánico?
2. Enumerar las principales diferencias existentes entre los compuestos orgánicos e inorgánicos.
2. ¿A qué es debida la tetravalencia del átomo de carbono?
4. ¿Qué significa que el átomo de carbono tiene la estructura de un tetraedro regular?
5. Representar la estructura espacial y electrónica del etano.
6. Escribir y designar por su nombre los isómeros posibles del hidrocarburo C_7H_{16}.
7. Formular e igualar y designar por su nombre los compuestos formados en la reacción entre el n-butano y el bromo y el n-hexano y el oxígeno.
8. ¿Qué peso de carburo alumínico del 90 % debe hidrolizarse para obtener 100 l de gas medidos a 20° C y 740 mm de Hg?
9. ¿Qué volumen de aire se consume en la combustión de 40 l de etano, hallándose ambos gases en condiciones normales? El aire contiene el 21 % de O_2 en volumen.

22. HIDROCARBUROS ETILÉNICOS Y ACETILÉNICOS. PETRÓLEOS

Hidrocarburos etilénicos. Fórmulas estructurales. — Son hidrocarburos acíclicos, caracterizados porque en su cadena existen al menos dos átomos de carbono unidos por un enlace doble, es decir que se hallan enlazados mediante un enlace covalente establecido por compartición de dos pares electrónicos.

Un doble enlace se representa espacialmente por dos tetraedros unidos por una arista, que representan a los dos átomos de carbono (fig. 122 (b)).

Nomenclatura. — El nombre de un hidrocarburo de doble enlace se establece con igual prefijo que para los hidrocarburos saturados de igual número de átomos de carbono y la terminación *eno*.

El nombre genérico de la serie deriva del primer término. Los primeros términos de la serie homóloga son:

$CH_2 = CH_2$	eteno o etileno
$CH_2 = CH - CH_3$	propeno o propileno
$CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$	buteno o butileno

La fórmula general de la serie homóloga es $C_n H_{2n}$.

La posición del doble enlace se indicará por el número del 1.er átomo de carbono que lo mantiene:

$$\overset{1}{CH_3} - \overset{2}{CH} = \overset{3}{CH} - \overset{4}{CH_3} \qquad \text{2-buteno}$$

Si hubiese más de un doble enlace se comienza enumerando la cadena por el extremo más próximo al primer doble enlace.

Entre el prefijo y la terminación *eno*, se intercalan las sílabas *di, tri,* etcétera, que indican cuantos dobles enlaces existen. Ejemplo:

$$\overset{1}{CH_2} = \overset{2}{CH} - \overset{3}{CH} = \overset{4}{CH_2} \qquad \text{1,3-butadieno}$$

Isomería. — En los hidrocarburos saturados se había observado la existencia de isómeros debida a las diferentes formas que puede adoptar la cadena carbonada, también los hidrocarburos etilénicos poseen isómeros de cadena.

Así del C_4H_8 buteno

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH_3 \qquad \text{1-buteno}$$

$$\overset{1}{CH_2} = \overset{2}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}} - \overset{3}{CH_3} \qquad \text{2-metil, propeno}$$

Aparece aquí un nuevo tipo de isómeros, debido a las diferentes posiciones que puede ocupar el doble enlace en la cadena; se llaman *isómeros de posición*. Por ejemplo el C_4H_8 se puede escribir

$$\underset{\text{1-buteno}}{CH_2 = CH - CH_2 - CH_3} \qquad \underset{\text{2-buteno}}{CH_3 - CH = CH - CH_3}$$

Se ha comprobado en el 2— buteno la existencia de dos compuestos con la misma fórmula empírica y propiedades diferentes. Tienen distintas estructuras que serían:

$$\begin{array}{l} H_3C - C - H \\ \quad\quad \| \\ H_3C - C - H \\ \text{cis} \quad 2 - \text{buteno} \end{array} \qquad \begin{array}{l} H \quad - C - CH_3 \\ \quad\quad \| \\ H_3C - C - H \\ \textit{trans} \quad 2 - \text{buteno} \end{array}$$

La aparición de las dos formas se debe a las posiciones que los sustituyentes ocupan respecto al doble enlace que mantiene unidos los dos átomos de C, cuya representación espacial aparece en la figura 123.

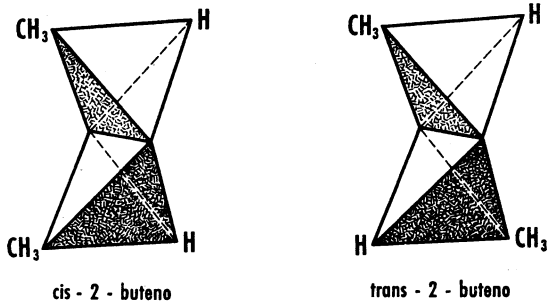


FIG. 123
Representaciones espacial de los isómeros geométricos del 2-buteno

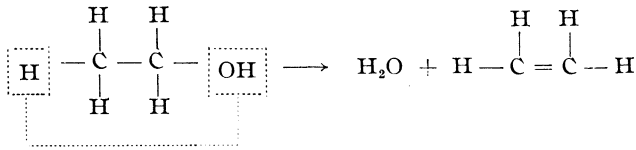
La única posibilidad de movimiento de ambos tetraedros, sin ruptura del enlace doble, es tomando como eje de giro la arista que los une, por ello en el isómero *cis*, cuando los dos sustituyentes iguales se hallen en posición contigua, siempre caerá un metilo sobre otro y nunca sobre un átomo de hidrógeno como ocurre en el isómero *trans*, en el que los sustituyentes iguales se hallan en posición opuesta. Ambos isómeros se diferencian en su configuración, no son superponibles. Se conoce este fenómeno con el nombre de *isomería geométrica o "cis-trans"*.

Obtención. — Se obtienen industrialmente calentando hidrocarburos saturados de cadena larga a temperatura elevada, operación llamada *"cracking"*. Se obtiene una mezcla de hidrocarburos saturados y no saturados de menor número de átomos de carbono

$$C_8H_{18} \longrightarrow C_4H_{10} + C_4H_8$$

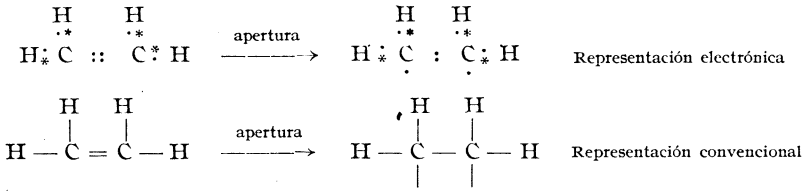
análogo fenómeno ocurre en la destilación de carbones.

Al pasar vapores de alcohol etílico sobre Al_2O_3, a 350° C, se obtiene etileno. La deshidratación de alcoholes es un método general de síntesis de hidrocarburos etilénicos pudiendo realizarse también con ácido sulfúrico concentrado.



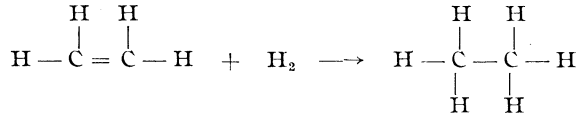
Propiedades generales. — Los tres primeros términos son gaseosos, hasta el 18 líquidos, los de mayor número de átomos de carbono se hallan en estado sólido. Su densidad es inferior a la del agua, en la que son insolubles. Debido a su enlace covalente son miscibles con los hidrocarburos saturados y otros disolventes orgánicos.

Carácter especial del doble enlace. — El doble enlace es menos estable que el enlace sencillo por lo cual los hidrocarburos etilénicos reaccionan con más facilidad que los saturados. Gran parte de sus reacciones se realizan por apertura del doble enlace, quedando dos valencias libres, una en cada átomo de carbono, mediante las cuales pueden unirse a otros átoátomos, los cuales se unen por ellas a la molécula del hidrocarburo

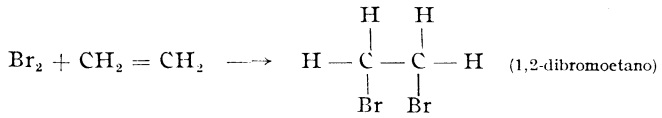


dando reacciones de *adición* y por ello se les considera hidrocarburos no saturados.

Adicionan hidrógeno, en presencia de Pt o Ni como catalizadores, formando hidrocarburos saturados.



Pueden adicionar halógenos (Cl_2, Br_2 o I_2), siendo la decoloración de la disolución acuosa de bromo un método de reconocimiento de la presencia de *doble enlace*. El compuesto formado es un derivado dihalogenado



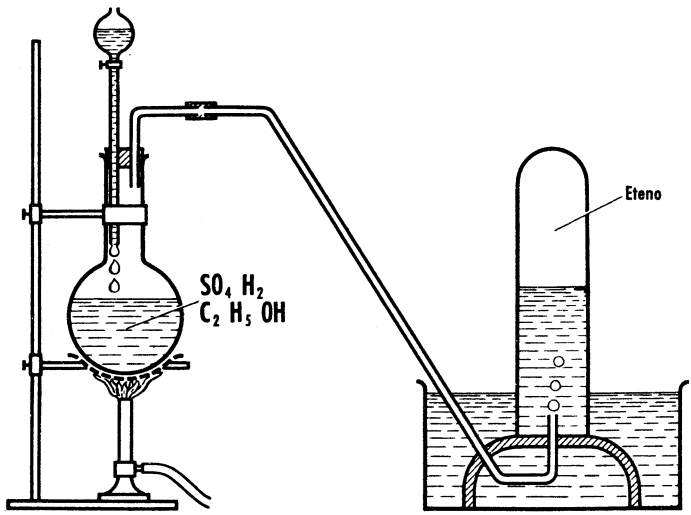


FIG. 124
Obtención de eteno en el laboratorio

Al reaccionar con hidrácidos de los halógenos (ClH, BrH, IH) forman derivados monohalogenados

$$BrH + CH_2 = CH_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2Br$$ (bromoetano o bromuro de etilo)

Etileno. – Se obtiene industrialmente en la destilación de la hulla y mediante "cracking" del propano. En el laboratorio se obtiene por deshidratación del alcohol etílico (fig. 124).

Posee las propiedades generales de los hidrocarburos etilénicos.

Mezclado con el oxígeno se emplea como anestésico. Encuentra aplicación en la maduración y conservación de frutos y hortalizas.

Es producto de partida para la obtención de la etilenclorhidrina, al adicionar ácido hipocloroso

$$CH_2 = CH_2 + Cl\,OH \longrightarrow ClCH_2 - CH_2OH$$

producto del que se obtienen disolventes, alcoholes, éteres, etc. De su radical $CH_2 = CH -$, llamado *vinilo,* se derivan materiales plásticos.

Hidrocarburos acetilénicos. Fórmula estructural. – El hidrocarburo más sencillo es el acetileno o etino de fórmula C_2H_2. La estructura de este compuesto sólo puede formularse estableciendo un triple enlace entre los dos átomos de C; es decir que ambos se hallan unidos mediante un enlace covalente compartiendo tres pares de electrones. La representación gráfica de las fórmulas electrónica y espacial aparece en la figura 122 (c).

Los tetraedros aparecen unidos por una cara. Los átomos de carbono unidos por triple enlace no pueden realizar ningún movimiento, se dice que dicho enlace es rígido.

Nomenclatura. — El nombre se establece siguiendo normas análogas a las de los hidrocarburos etilénicos, pero utilizando la terminación *ino*. Ejemplo:

$HC \equiv CH$	et-ino o acetileno
$HC \equiv C - CH_3$	propino
$CH \equiv C - CH_2 - CH_3$	butino

La fórmula general de la serie homóloga es $C_n\ H_{2n-2}$.

Si varía la posición del triple enlace o hubiese más de un triple enlace se siguen las normas de formulación ya indicadas. *Ejemplo:*

$$\underset{\text{2-butino}}{CH_3 - C \equiv C - CH_3} \qquad \underset{\text{1,4-pentadiino}}{HC \equiv C - CH_2 - C \equiv CH}$$

Isomería. — En los hidrocarburos acetilénicos, no aparecen isómeros espaciales; solamente pueden aparecer isómeros de cadena e isómeros debidos a la posición del triple enlace en la cadena carbonada

$$\underset{\text{1-butino}}{CH \equiv C - CH_2 - CH_3} \qquad \underset{\text{2-butino}}{CH_3 - C \equiv C - CH_3}$$

Obtención y propiedades. — Al calentar un derivado dihalogenado (hallándose los dos átomos de halógeno en átomos de C contiguos o en el mismo átomo), con hidróxido potásico disuelto en alcohol, se pierden 2 mols. de hidrácido y se forma el hidrocarburado acetilénico

$$H - \underset{H}{\overset{Br}{C}} - \underset{H}{\overset{Br}{C}} - H + 2\,K\,OH \longrightarrow 2\,Br\,K + 2\,H_2O + H - C \equiv C - H$$

$$CH_3 - CHBr_2 + 2\,K\,OH \longrightarrow 2\,Br\,K + 2\,H_2O + H - C \equiv C - H$$

Las propiedades físicas son semejantes a las de los hidrocarburos etilénicos.

A semejanza de aquellos dan reacciones de adición con el hidrógeno, halógenos, hidrácidos, por apertura del triple enlace. La adición se realiza en dos etapas claramente diferenciables. En primer lugar se adiciona un mol de halógeno (1.º) y con exceso reactivo otro mol (2.º).

1.º $H - C \equiv C - H + Br_2 \longrightarrow H - \overset{Br}{C} = \overset{Br}{C} - H$ dibromuro de acetileno o 1,2-dibromoeteno

2.º $H - \overset{Br}{C} = \overset{Br}{C} - H + Br_2 \longrightarrow H - \underset{Br}{\overset{Br}{C}} - \underset{Br}{\overset{Br}{C}} - H$ 1,1,2,2-tetrabromo etano

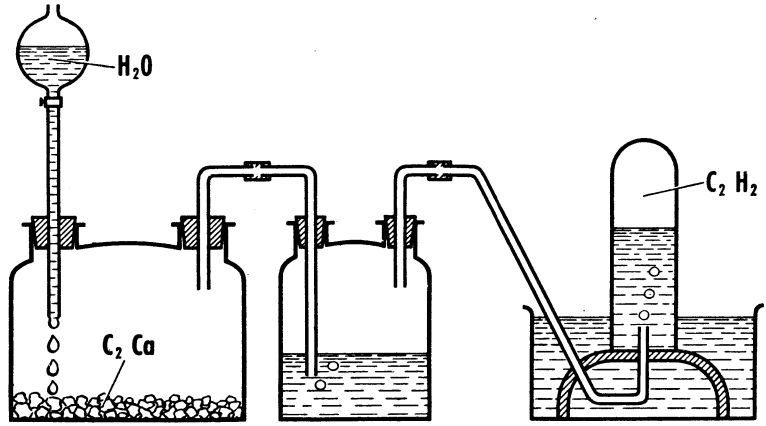


FIG. 125
Obtención de acetileno a partir de carburo cálcico

El hidrógeno unido a un átomo de carbono que posee un triple enlace se sustituye por metales

$$2\,CH_3-C\equiv C-H + 2\,Na \longrightarrow H_2 + 2\,CH_3-C\equiv C-Na$$

Acetileno o etino. — Se prepara por hidrólisis del carburo o acetiluro de calcio (fig. 125).

$$\begin{matrix} C \\ \| \\ C \end{matrix}\!\!>\!Ca + \begin{matrix} H_3O^+ \\ H_3O^+ \end{matrix} + \begin{matrix} OH^- \\ OH^- \end{matrix} \longrightarrow H-C\equiv C-H(g) + Ca(OH)_2 + 2\,H_2O$$

Como el carburo de calcio comercial está impurificado por sulfuro de calcio, el acetileno así producido tiene olor desagradable, si se halla puro su olor es etéreo. Es insoluble en agua y muy soluble en acetona (disolvente).

Puro, en estado líquido, es muy inestable, descomponiéndose en carbono e hidrógeno si se le comprime.

$$C_2H_2 \longrightarrow 2\,C + H_2 + 54.200 \text{ calorías}$$

por ello se expende en el comercio en cilindros de acero disuelto en acetona, en 1 l. de la cual, a 15 atms., se disuelven 300 l. de acetileno.

Arde con llama luminosa y fuliginosa (deja residuo de carbono al cortar la llama con un objeto frío). Las mezclas del acetileno con el aire y el oxígeno puro, son explosivas

$$2\,C_2H_2 + 5\,O_2 \longrightarrow 4\,CO_2 + 2\,H_2O + 312.000 \text{ cal.}$$

Da las reacciones de adición propias del enlace triple. Adiciona los elementos del agua al burbujear por una disolución que contenga SO_4Hg, que actúa de catalizador:

$$HC\equiv CH + H_2O \xrightarrow{SO_4Hg} H_3C-C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}$$

Cuando burbujea por una disolución amoniacal de nitrato de Ag forma un precipitado blanco de acetiluro de plata, muy explosivo cuando está seco:

$$H-C\equiv C-H + 2\,NO_3Ag + 2\,NH_3 \longrightarrow Ag-C\equiv C-Ag\downarrow + 2\,NO_3NH_4$$

Experimenta reacciones de asociación de varias de sus moléculas para formar otras más complejas (POLIMERIZACIÓN). Así, pasando acetileno a temperatura elevada sobre níquel finamente dividido se forma benceno:

$$3\,C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$$

y burbujeando en una disolución ácida de cloruro cuproso se forma vinilacetileno:

$$H-C\equiv C - H + H-C\equiv C-H \longrightarrow \underset{\text{vinilacetileno}}{H_2C=CH-C\equiv CH}$$

Aplicaciones. — Se emplea para alumbrado (fig. 126) y en el soplete oxiacetilénico para cortar metales.

Para la obtención de etanal y, a partir de éste, anhídrido y ácido acético.

Es el producto de partida para la obtención de caucho sintético.

Petróleos. Yacimientos. — Se encuentra en muchos lugares en forma de bolsadas (fig. 127) que, generalmente, están situadas en zonas paralelas a las cordilleras (anticlinales).

La localización geográfica de los yacimientos es muy extensa, siendo los situados en Estados Unidos, Rusia y Rumania los primeros que se han ex-

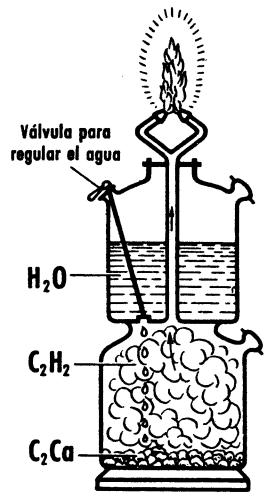


FIG. 126

Lámpara de alumbrado por combustión del acetileno

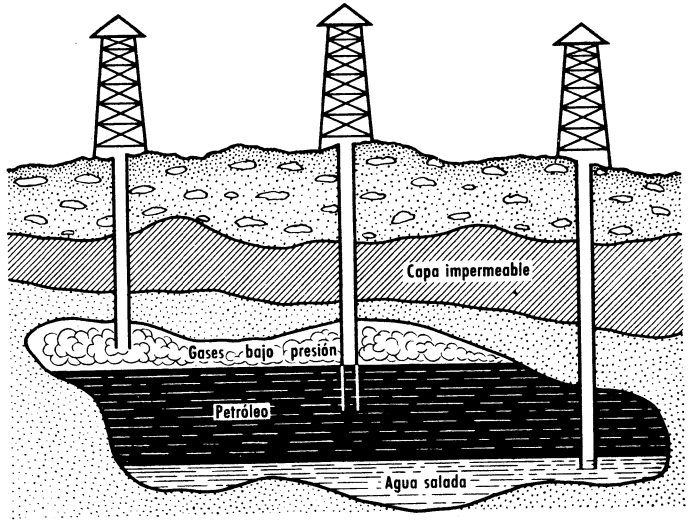


FIG. 127
Yacimiento petrolífero

plotado. En la actualidad se explotan yacimientos petrolíferos en Irán, Irak, Arabia Saudí, Kuweit, Venezuela, Méjico, Argentina, Brasil, Indonesia y los recientemente descubiertos del Sáhara francés. En Europa, además de los yacimientos rumanos, se explotan pequeños yacimientos en Alemania, Austria, Italia y Francia.

Las bolsadas de petróleo contienen agua salada, sobre la que flotan los hidrocarburos líquidos e hidrocarburos gaseosos. La extracción se realiza perforando mediante un tren de sondeo, que no es sino una gran broca. El petróleo es impulsado por los gases o extraído por bombas (fig. 127). Las torres son el armazón que sostiene el equipo de perforación o las tuberías de extracción.

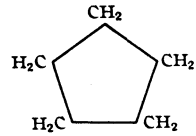
Origen de los petróleos. — Para explicar la formación del petróleo existen diversas teorías. La más antigua (Mendelejecf) supone que provienen de la hidrólisis de carburos metálicos existentes en la corteza terrestre.

En la actualidad se intenta explicar su formación a partir de los depósitos de plancton y de restos de animales marinos y vegetales enterrados por convulsiones geológicas que experimentan la descomposición en lugares exentos de oxígeno a presiones y temperaturas elevadas. Parecen indicar la certidumbre de la teoría la presencia de clorofila en muchos petróleos y de sustancias de origen animal.

Composición. — Es un líquido cuya coloración oscila desde el ámbar al negro. Su consistencia es oleosa. La composición, muy variable, depende

de la época de formación, de las temperaturas a que haya sido sometido y de la naturaleza del terreno.

Son mezclas de hidrocarburos. En los petróleos americanos predominan los hidrocarburos saturados de cadena abierta, en tanto que en los petróleos rusos predominan los hidrocarburos saturados de cadena cerrada; son las cicloparafinas o *naftenos*. Ejemplo:



ciclo-pentano

Algunos petróleos contienen benceno y otros hidrocarburos aromáticos; en cantidades menores figuran fenoles, asfaltos, ácidos, naftalina, etc.

Destilación. — Al ser el petróleo una mezcla de hidrocarburos interesará separar sus componentes o al menos grupos de ellos que presenten propiedades comunes.

Como se trata de una mezcla, no posee punto de ebullición fijo, los componentes se separan mediante una destilación fraccionada, la cual se realiza en las llamadas columnas de destilación en las refinerías de petróleo (figura 128).

En España las dos factorías de destilación de petróleo crudo más importantes se hallan en Escombreras (Cartagena) y en Tenerife.

Productos obtenidos en la destilación del petróleo. — Las fracciones que se separan del petróleo por la diferencia en sus puntos de ebullición son:

1.º *Sustancias gaseosas* formadas por hidrocarburos de bajo peso molecular; metano a butano.

2.º *Éter de petróleo o ligroína*, que es la fracción que destila hasta 90º C, constituida por pentano a heptano.

3.º *Gasolinas*, es la fracción recogida hasta 200º C; contiene principalmente hidrocarburos de 8 a 9 at. de C.

4.º El *petróleo* utilizado como combustible es la fracción que destila hasta 300º C.

5.º Los *aceites pesados* o "gas-oil", utilizados como combustible en los motores Diesel, se recogen a temperaturas entre 300-370º C.

6.º A temperaturas superiores quedan productos sólidos o semisólidos, que son los *aceites lubricantes, vaselinas* y *alquitrán* de petróleo.

Cracking de petróleos. Gasolinas sintéticas. — El incremento en el consumo de gasolina indujo a tratar de lograr mayor rendimiento en la destilación de los crudos petrolíferos. El *cracking* consiste en calentar hidrocarburos saturados de cadena larga a temperaturas de 400 a 700º C y presiones que oscilan desde la atmosférica hasta 80 at. Se obtienen entonces

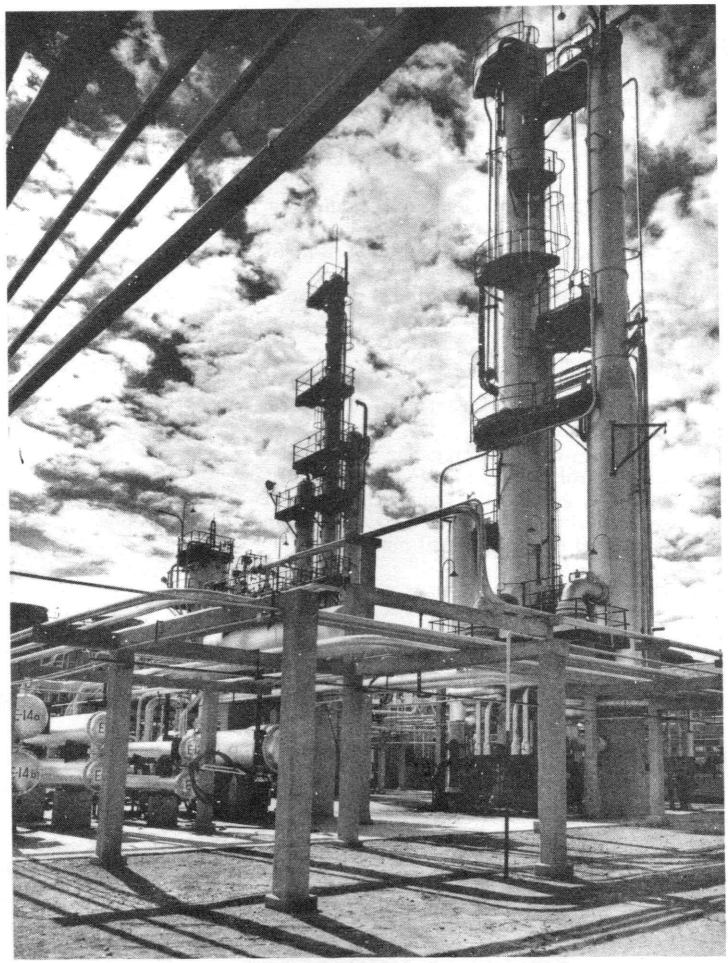


FIG. 128
Columnas de destilación de petróleo

mezclas de hidrocarburos saturados y no saturados de menor número de átomos de carbono, que pueden utilizarse como combustibles en los motores de explosión.

En la actualidad se realiza el cracking en presencia de catalizadores, Al_2O_3 y SiO_2, que permiten obtener gasolinas a 500° C y 2 at., formadas, casi exclusivamente, por hidrocarburos saturados.

En Alemania, país deficitario en petróleo natural, se desarrolló por Bergius la técnica de hidrogenación del carbono, a 450° C y 250 at., obteniendo hidrocarburos combustibles.

A partir del gas de agua, en presencia de óxido de hierro y de cobalto como catalizadores, Fischer y Tropsch lograron obtener una mezcla de hidrocarburos análoga a la gasolina.

Ejercicios

1. ¿Cuáles son las representaciones electrónicas y espaciales del doble y triple enlace?
2. Formúlense los compuestos: 2-penteno; 2-metil, 1-buteno; 2,3-dimetil, 2-buteno; 1,3-butadieno.
3. Escríbanse los isómeros cis-trans del 2-penteno.
4. Formúlense las reacciones del eteno con el oxígeno, yodo, ácido yodhídrico y ácido hiplocloroso.
5. Formúlese la reacción entre el 1,1-diyodopropano con el hidróxido potásico en disolución alcohólica.
6. ¿Qué productos se obtienen en la reacción entre el carburo cálcico y el ácido clorhídrico?
7. Cítense reacciones de polimerización del acetileno.
8. ¿Qué son los petróleos y para qué se emplean?
9. ¿Qué volumen de acetileno CN debe quemarse para producir 500.000 calorías?
10. ¿Qué peso de carburo cálcico del 90 % de riqueza debe hidrolizarse para obtener 200 l de acetileno medidos a 760 mm y 25° C?

23. HIDROCARBUROS CÍCLICOS. DESTILACIÓN DE LA HULLA

Benceno. — Su fórmula empírica es C_6H_6, constituye el hidrocarburo fundamental de la serie aromática, así llamada por el olor penetrante de la mayor parte de sus compuestos.

Estructura del anillo bencénico. — La fórmula empírica del benceno se puede hallar a partir de su composición centensimal y de su densidad de vapor respecto al H_2.

Composición centesimal C: 92, 3 %; H: 7.70 %

Fórmula empírica at-g C = $\frac{92,3}{12} = 7,66$; at-g H = $\frac{7,7}{1.00} = 7.7$

$\frac{7,66}{7,66} = 1$ $\qquad$ $\frac{7.7}{7.66} = 1.0$

Fórmula sencilla CH. $\qquad$ Peso molecular fórmula sencilla = 13

Su densidad de vapor respecto al H_2 es 39

Peso molecular = $D_{H_2} \times 2 = 39 \times 2 = 78$

$\frac{78}{13} = 6$

Fórmula molecular = $(CH)_6$ o $\boxed{C_6H_6}$

Para establecer su fórmula estructural existen dos hechos fundamentales:

1.º No hay isómeros de los derivados monosustituidos del benceno; es decir, que la fórmula C_6H_5X sólo representa un único compuesto. Así sólo hay un C_6H_5Br (bromobenceno). Ello indica que los seis átomos de C y de H ocupan posiciones equivalentes en la fórmula. Este hecho excluye asimismo la posibilidad de que el benceno tenga una fórmula abierta, pues si la tuviese habría isómeros de los derivados monosustituidos.

Por ejemplo, la fórmula:

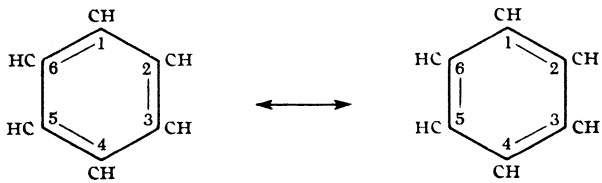
$$CH \equiv C - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$$ 1,5-exadiino

puede dar más de un isómero:

$$Br\,C \equiv C - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$$ 1-bromo, 1-5-exadiino

$$HC \equiv C - CHBr - CH_2 - C \equiv CH$$ 3-bromo, 1-5-exadiino

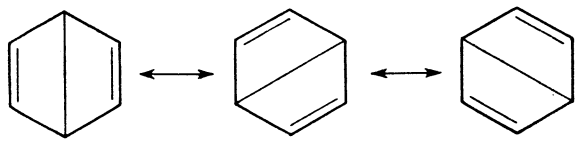
2.º Los derivados disubstituidos del benceno, cuya fórmula es $C_6H_4X_2$, tienen tres isómeros, lo que indica que la mitad de la fórmula es simétrica de la otra mitad. Ambas condiciones sólo pueden cumplirse si los átomos de C se hallan dispuestos formando un hexágono regular, hallándose unido a cada átomo de carbono un átomo de hidrógeno. Se admite que la cuarta valencia del átomo de C forma dobles enlaces y que éstos pueden cambiar de posición según se observa en las fórmulas:



Ambas fórmulas fueron propuestas por Kekulé.

La existencia de tres dobles enlaces confirma el que 1 mol-g de benceno adicione 3 mol-g de H_2, en condiciones adecuadas.

La estabilidad del benceno, que difícilmente da reacciones de adición, indica que, además de las fórmulas dadas por Kekulé, existen otras formas en resonancia con las primeras.



Obtención del benceno. — En escala industrial procede de la destilación de petróleos, en cuya composición figura.

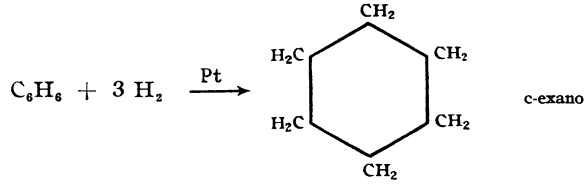
Otra fuente importante es la destilación seca de la hulla. Se halla en la fracción de aceites ligeros que destila hasta 170º C, debiendo redestilarse fraccionadamente para obtener el benceno puro.

Propiedades físicas. — El benceno es un líquido incoloro de elevado índice de refracción. Punto ebullición, 80° C. Sus vapores son tóxicos; solidifica a + 5,5° C. Es menos denso que el agua e insoluble en ella, disolviéndose bien en ligroína, éter etílico y otros disolventes orgánicos. A su vez actúa como disolvente de las grasas y otras sustancias orgánicas y del yodo, azufre, etc.

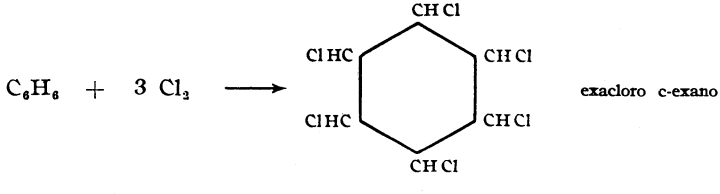
Propiedades químicas. — Arde con llama fuliginosa, luminosa y calorífica:

$$2\,C_6H_6 + 15O_2 \longrightarrow 12\,CO_2 + 6\,H_2O + \text{calor}$$

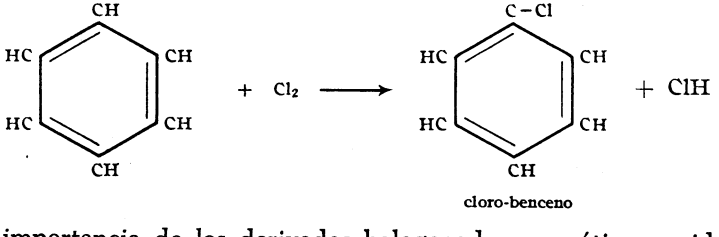
Da difícilmente reacciones de adición, a pesar de la posesión de tres enlaces dobles; sin embargo, adiciona 3 mol-g de H_2 en presencia de catalizadores (Ni o Pt muy divididos):



Halogenación. — Si reaccionan benceno y cloro en presencia de luz solar, el halógeno abre los dobles enlaces, produciéndose un compuesto de adición.

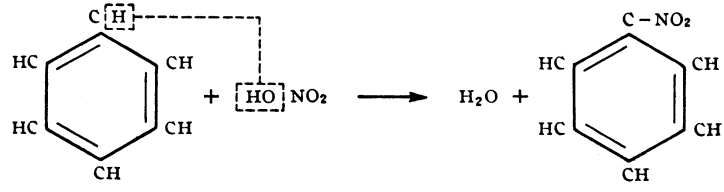


Pero cuando la reacción se realiza en presencia de catalizadores como Fe o I_2, se obtiene un producto de substitución en el anillo bencénico:



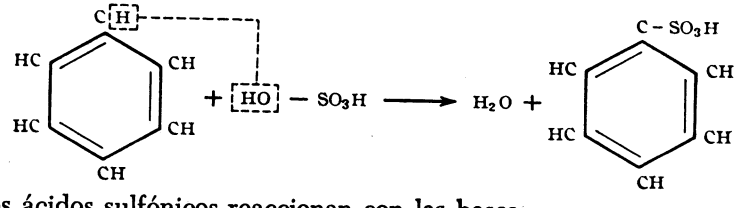
La importancia de los derivados halogenados aromáticos reside en su poder como insecticidas; por ejemplo, el hexacloro, c-hexano.

Nitración y derivados nitrados. — Al tratar benceno con mezcla de ácido nítrico y sulfúrico concentrados se obtiene nitrobenceno:



El ácido sulfúrico concentrado actúa como deshidratante. El producto obtenido tiene olor a almendras amargas y se emplea para conservar la suela por su poder germicida. Los derivados nitrados aromáticos son explosivos y se utilizan como productos de partida para la obtención de aminas y colorantes.

Sulfonación y derivados sulfonados. — Al reaccionar el benceno y ácido sulfúrico fumante (SO_4H_2 y SO_3) se forma ácido bencenosulfónico:



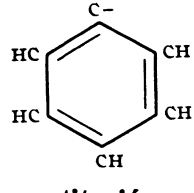
Los ácidos sulfónicos reaccionan con las bases:

$$C_6H_5 - SO_3H + Na\,OH \longrightarrow H_2O + C_6H_5 - SO_3Na$$

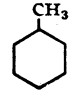
benceno sulfonato sódico

y a partir de ellos se obtienen fenoles, productos farmacéuticos como las sulfamidas, y colorantes.

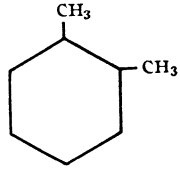
El radical del benceno se llama fenilo o fenil:



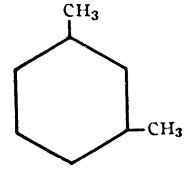
Derivados del benceno por sustitución. — Se forman al sustituir átomos de hidrógeno del anillo bencénico por cadenas laterales. El más sencillo es el metilbenceno o *tolueno:*



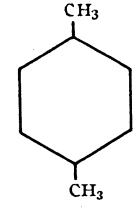
Si existen dos cadenas laterales como el dimetilbenceno o *xileno,* se forman tres isómeros, según las posiciones respectivas de los sustituyentes:



o-dimetil benceno
(o-xileno)



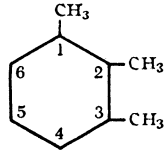
m-dimetil benceno
(m-xileno)



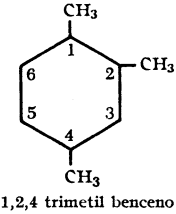
p-dimetil benceno
(p-xileno)

Si se hallan en posición contigua los dos radicales sustituyentes, el isómero es el *orto;* si alterna, *meta,* y en posición opuesta, *para.*

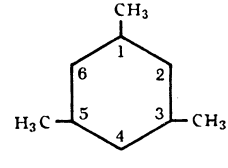
Cuando hay más de dos sustituyentes, se numeran las posiciones del anillo bencénico para designar los compuestos; tal es el caso de los *mesitilenos* o trimetilbenceno:



1,2,3-trimetil benceno
Mesitileno contiguo



1,2,4 trimetil benceno
Mesitileno Asimétrico

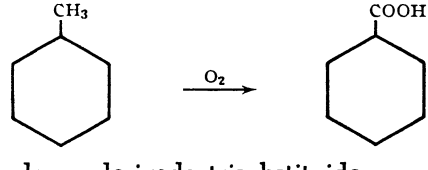


1,3,5 trimetil benceno
Mesitileno simétrico

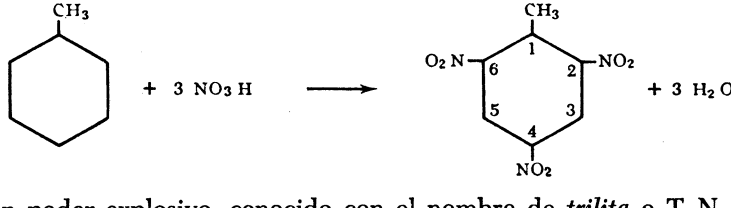
Tolueno. — C_6H_5—CH_3. Es un líquido incoloro. Punto ebullición, 110° C. Sus propiedades físicas son análogas a las del benceno.

Se obtiene en la destilación de la hulla, junto con el benceno.

Por oxidación produce ácido benzoico:



Cuando se nitra da un derivado trisubstituido:

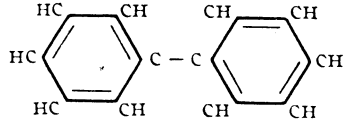


de gran poder explosivo, conocido con el nombre de *trilita* o T. N. T.

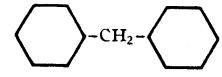
Hidrocarburos polinucleares. — Son los que poseen en su molécula dos o más núcleos bencénicos; pueden considerarse dos clases: 1.ª, los que

poseen núcleos aislados; 2.ª, los que poseen núcleos bencénicos condensados.

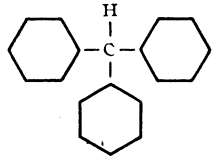
Ejemplo de los primeros:



bifenilo

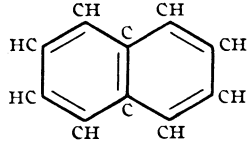


difenil metano



trifenil metano

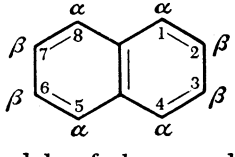
Naftaleno, $C_{10}H_8$. — Posee dos núcleos bencénicos condensados. Dos átomos de carbono son comunes a los dos anillos:

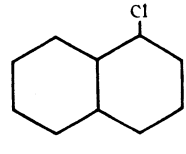


Se encuentra en el alquitrán de hulla y en pequeñas porciones en el petróleo.

Es sólido blanco cristalino; pto. fus., 80,27° C, y pto. eb., 218° C. Sublima con facilidad. Insoluble en agua y soluble en benceno. Posee olor intenso y penetrante.

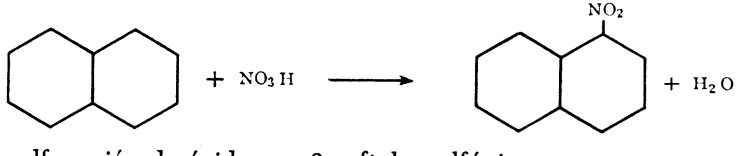
Las posiciones 1-4 y 5-8 son equivalentes y se llaman posiciones α; las 2-3 y 6-7 son posiciones β:





α-cloro naftaleno

La nitración del naftaleno produce α-nitronaftaleno:

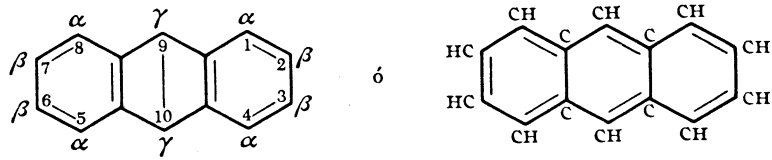


La sulfonación da ácido α o β-naftalensulfónico.

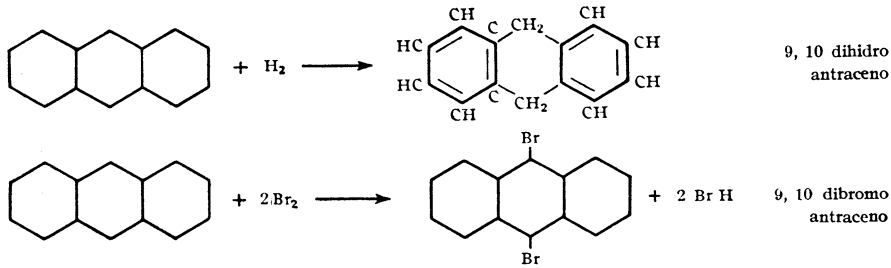
Puro se emplea como insecticida, siendo materia prima para obtención de colorantes.

Antraceno, $C_{14}H_{10}$. — Es un hidrocarburo que posee tres núcleos bencénicos condensados y se halla en la fracción de punto de ebullición elevado obtenida al destilar alquitrán de hulla. Cristaliza en láminas azules, fluorescentes. Punto fusión, 217° C.

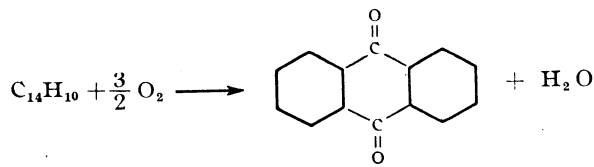
Es insoluble en agua, disolviéndose en éter y benceno. Su fórmula estructural es:



Los átomos de C 9 y 10 reaccionan más fácilmente; así se muestra en la adición de H_2 y en la sustitución con bromo:



La oxidación con sulfúrico y dicromato potásico produce antraquinona:



Destilación de la hulla. — Consiste la operación en la calefacción de la hulla en un recipiente cerrado fuera del contacto del aire, a temperaturas entre 1.100 y 1.300° C. Se obtiene un residuo sólido: carbón de *cok;* una porción gaseosa: *gas del alumbrado;* un líquido acuoso y un líquido viscoso llamado *brea* o *alquitrán* de hulla.

La fracción gaseosa o gas del alumbrado se halla formada por hidrocarburos saturados, principalmente metano y etano; contiene hidrógeno, óxido de carbono y nitrógeno y porciones menores de gas sulfhídrico y amoníaco.

La porción acuosa, que condensa por enfriamiento del gas del alumbrado, es muy rica en amoníaco y sustancias orgánicas de carácter básico (aminas, piridina, etc.).

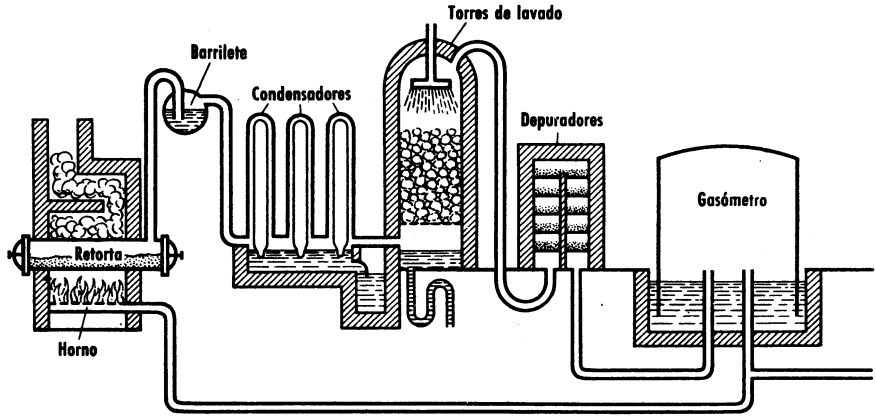


FIG. 129
Producción de gas del alumbrado

La brea de hulla, una vez eliminada el agua, se destila, separándose las siguientes fracciones:

1.ª Aceites ligeros (hasta 170° C), en los que predomina el benceno y sus homólogos.

2.ª Aceites medios (170-230° C); contienen fenol y naftaleno.

3.ª Aceites pesados (230-270° C): fenoles, cresoles, xiloles.

4.ª Aceites de antraceno; contiene preferentemente antraceno y fenantraceno.

5.ª Pez.

En el esquema (fig. 129) se pueden observar las fases de obtención del gas del alumbrado y la recuperación de los productos de destilación y la purificación del gas obtenido.

PRODUCTOS OBTENIDOS EN LA DESTILACIÓN DE 100 KG. DE HULLA

Productos	Cantidades	Aplicaciones
Gas alumbrado	30 - 35 m³	Combustible, alumbrado
Aguas		
Aceites Ligeros	1 a 1,5 litros	Combustibles Disolventes Colorantes Perfumería
Alquitrán	3 Kg	Riegos asfálticos
Amoníaco	0,3 Kg	Abonos
Cok	70 - 80 Kg	Combustible. Metalurgia

Ejercicios

1. ¿Qué diferencia existe entre la fórmula sencilla y la fórmula molecular del benceno?
2. Indíquese algún método para hallar el peso modecular del benceno.
3. Compruébese la existencia de isómeros del monobromobenceno si tuviese cadena abierta.
4. Escribir y designar por sus nombres los isómeros del $C_6H_4(NO_2)_2$.
5. Formúlense las reacciones del benceno y del tolueno con el bromo en presencia de hierro.
6. Escribir las fórmulas del o-dietilbenceno; propilbenceno; 1,2-difeniletano; 1,1-difenilpropano; clorobenceno; o-nitro, metilbenceno y clorotolueno.
7. Escribir la fórmula de: α-bromo-naftaleno; β-cloro-naftaleno; ácido (2,3-dibromo)-naftalensulfónico, y γ-hidroxiantraceno.
8. ¿Qué diferencias existen entre los derivados del benceno por sustitución y por condensación? Escribir algunos ejemplos.
9. ¿Qué volumen de benceno p. e. = 0,88 g/cm³ se quema con 50 l de aire (CN)?

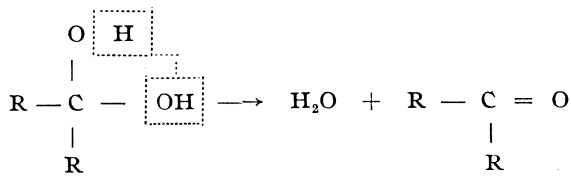
24. ALCOHOLES Y FENOLES

Función alcohol. — Los alcoholes son compuestos oxigenados que constituyen el primer grado de oxidación de los hidrocarburos. El grupo característico que define su comportamiento químico, grupo funcional, es el radical — *OH* (hidroxilo).

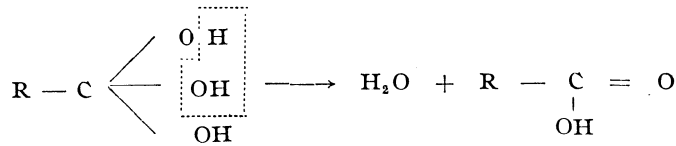
Son alcoholes alifáticos los que se derivan de la sustitución de un H de un hidrocarburo alifático por el — OH, y alcoholes aromáticos si la sustitución se ha realizado en la cadena lateral de un hidrocarburo homólogo del benceno. Por ejemplo:

$CH_3 — CH_2OH$ (alcohol alifático) $\qquad$ $C_6H_5 — CH_2OH$ (alcohol aromático)

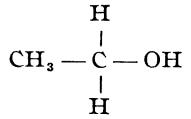
Un átomo de C no puede mantener unidos dos grupos hidroxilo; en tal caso se produciría la pérdida de 1 mol de agua y la formación de un grupo carbonilo:



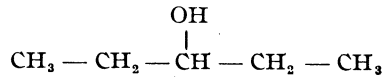
Si apareciesen tres grupos — OH, también se perdería 1 mol de agua, formándose un grupo *carboxilo:*



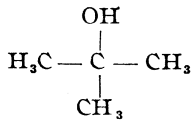
Clases de alcoholes. — La sustitución del grupo — OH puede realizarse en átomos de carbono primarios, secundarios o terciarios, dando lugar a la formación de estas tres clases de alcoholes:



alcohol primario



alcohol secundario



alcohol terciario

En los alcoholes podrá existir isomería por cambios de posición del grupo hidroxilo.

Por el número de grupos hidroxilo, los alcoholes se clasifican en monoalcoholes, dialcoholes y, en general, polialcoholes según que posean uno, dos o varios grupos funcionales.

Nomenclatura. — El nombre se forma con el del hidrocarburo de igual número de átomos de carbono y la terminación *OL*. También se designan con la palabra alcohol y el nombre del radical del hidrocarburo de igual número de átomos de carbono:

CH_3OH	metanol o alcohol	metílico
$CH_3 — CH_2OH$	etanol »	etílico
$CH_3 — CH_2 — CH_2OH$	propanol »	propílico
$CH_3 — CH_2 — CH_2 — CH_2OH$	butanol »	butílico

Los alcoholes se designan siguiendo las normas dadas para los isómeros de posición de los hidrocarburos etilénicos:

$CH_3 — CH_2 — CH_2OH$	$CH_3 — CHOH — CH_3$
1 — propanol	2 — propanol
o alcohol propílico	iso - propanol
	alcohol isopropílico

Si existe más de un — OH en la cadena, se numeran los átomos de carbono y se intercala entre el nombre del hidrocarburo y la terminación los prefijos di, tri, etc.:

$CH_2OH — CHOH — CH_3$	$CH_2OH — CH_2 — CH_2OH$
1,2-propanodiol	1,3-propanodiol

Obtención. — En el laboratorio se obtienen mediante la reacción entre los derivados monohalogenados y el hidróxido de plata:

$$CH_3 — CH_2I + AgOH \rightarrow CH_3 — CH_2OH + I\,Ag\downarrow$$

Actualmente se emplean algunos hidrocarburos saturados, obtenidos en la destilación del petróleo, los cuales se halogenan, y los derivados halogenados reaccionan con disoluciones acuosas de NaOH, produciendo alcoholes:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\dot{C}H_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2\,Cl^+$$

$$ClH \xrightarrow{+\,NaOH} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH + ClNa$$

Asimismo, los hidrocarburos etilénicos procedentes del "cracking" adicionan sulfúrico diluido, y por hidrólisis del compuesto formado se obtiene alcohol:

$$CH_2=CH_2 + SO_4H_2 \longrightarrow \underset{\text{bisulfato de etilo}}{CH_3-CH_2-SO_4H} \xrightarrow{+\,H_2O} CH_3-CH_2OH + SO_4H_2$$

Propiedades generales. — 1) *Físicas.* — Hasta el término 16 son líquidos; los demás son sólidos. Los isómeros de cadena normal tienen puntos de ebullición más altos, los alcoholes terciarios son sólidos.

Todos son incoloros y de olor agradable. La solubilidad en agua decrece al aumentar la longitud de la cadena carbonada, el butanol ya es muy poco soluble. La molécula de los alcoholes es polar y de aquí la solubilidad de los primeros términos, la polaridad decrece en los alcoholes superiores.

2) *Químicas.* — Los alcoholes en disolución acuosa tienen muy escasa tendencia a ceder el H del grupo — OH, por ello son neutros; sin embargo, puede ser desplazado por sodio metálico formando alcoholatos:

$$2\,CH_3-CH_2OH + 2\,Na \longrightarrow \underset{\text{etilato sódico}}{2\,CH_3-CH_2ONa} + H_2$$

Con los ácidos dan ésteres, en presencia de un deshidratante. Por ejemplo:

$$CH_3-CH\,OH-CH_3 + Br\,H \longrightarrow CH_3-CH\,Br-CH_3 + H_2O$$

lo mismo ocurre con los ácidos orgánicos (véase Ésteres, cap. 27).

Reaccionan con haluros de fósforo y forman derivados halogenados:

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2 & OH \\ CH_3-CH_2 & OH \\ CH_3-CH_2 & OH \end{matrix} + \begin{matrix} Br \\ Br \\ Br \end{matrix} \longrightarrow P \longrightarrow 3\,CH_3-CH_2-Br + PO_3H_3$$

Se diferencian los alcoholes primarios, secundarios y terciarios por sus productos de oxidación (véase Métodos de obtención de aldehídos y cetonas, cap. 25).

Metanol. — Se obtiene industrialmente por destilación seca de la madera, fuera del contacto del aire. Aparecen además en los productos de destilación acetona y ácido acético.

Actualmente se obtiene prácticamente todo el metanol hidrogenando el monóxido de carbono a 350-400° C y presión elevada en presencia de catalizadores (óxidos de cinc y cromo):

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g)$$

Propiedades. — Es líquido; pto. eb., 64,5° C; p. e. = 0,79 g/cm³. Es incoloro, de olor agradable, soluble en el agua con la que se mezcla en todas las proporciones.

Arde con llama azul pálida, calorífica:

$$2\,CH_3OH\,(l) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 4\,H_2O(g)$$

Es tóxico; pequeñas cantidades del mismo producen la ceguera, por destrucción del nervio óptico, e incluso la muerte.

Por dicha razón se mezcla con el alcohol etílico destinado para combustible, *alcohol desnaturalizado*, para impedir se consuma en la fabricación de bebidas alcohólicas.

Se emplea como disolvente de lacas, en perfumería y para la obtención de formol.

Etanol. Fermentación alcohólica. — La obtención industrial se realiza a partir del etileno procedente de los gases de cracking, según la reacción ya mencionada.

El procedimiento de obtención de etanol más barato es la fermentación de materiales ricos en azúcares y almidón; constituyen ejemplos característicos el mosto y las melazas procedentes de la obtención del azúcar de remolacha.

En las disoluciones diluidas de azúcares se desarrollan levaduras *(Sacharomyces)*, las cuales producen el fermento o enzima llamado *zimasa*, capaz de acelerar la transformación espontánea de la glucosa y convertirla en etanol y anhídrido carbónico:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2$$

Los enzimas son catalizadores, pero elaborados, en este caso, en el proceso vital de la levadura; por ello se les llama también biocatalizadores. Su modo de actuación se ajusta a las características generales descritas para los catalizadores. Se diferencian de ellos en la especificidad: un enzima sólo cataliza a una determinada reacción o a un grupo muy reducido de ellas; por otra parte, los enzimas suelen destruirse al cabo de cierto tiempo, cesando su actuación. Son cuerpos de naturaleza proteica. A pesar de que los enzimas se producen por organismos vivos, conservan su actividad una vez separados de aquéllos.

La transformación de glucosa en etanol, catalizada por la zimasa segregada por la levadura, se realiza en condiciones óptimas a la temperatura de 37° C, con disoluciones de azúcar cuya concentración no exceda al 12 %. La fermentación alcohólica cesa por debajo de 5° C o a temperatura superior de 50° C, o cuando la concentración de alcohol alcanza un 18 o 20 %.

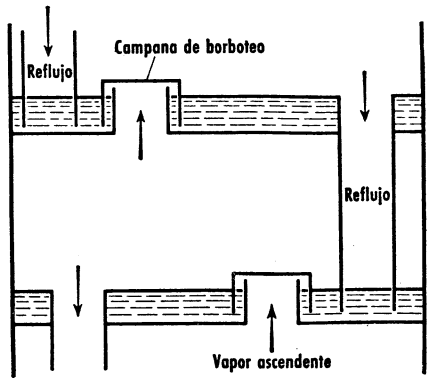


FIG. 130
Sección de una columna de destilación

Destilación de las disoluciones de alcohol. — En la fermentación alcohólica se obtiene una disolución diluida de alcohol; para concentrarla debe destilarse fraccionadamente en columnas de destilación.

Al calentar una mezcla de alcohol (pto. eb., 78° C) y agua (pto. eb., 100° C) hasta su punto de ebullición, en el vapor que se desprende (destilado) será mayor la proporción del componente más volátil (alcohol) que la del menos volátil (agua). Por lo tanto, el líquido que vaya quedando en el recipiente irá enriqueciéndose en agua y empobreciéndose en alcohol. Si el vapor obtenido se condensa y se calienta de nuevo hasta su punto de ebullición, volverá a ocurrir lo mismo. Repitiendo la operación se logrará obtener alcohol prácticamente puro (96 %) y agua.

Estas operaciones se realizan simultáneamente en una columna de destilación o de platos (fig. 130). El vapor se produce en la caldera y asciende por la columna condensándose en los platos, donde a su vez es calentado por el vapor más caliente que asciende desde la caldera. En los platos inferiores quedan mezclas más ricas en agua, y agua pura, y en los superiores mezclas cada vez más ricas en alcohol y alcohol puro que se desprende en la cabeza de la columna.

Por destilación solamente puede obtenerse alcohol del 96 % como máximo. La eliminación completa del agua se lleva a cabo tratándolo con cal viva ($CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$) y destilándolo posteriormente. El alcohol exento de agua es el *alcohol absoluto,* en contacto con el aire absorbe humedad.

Propiedades. — Es líquido, pto. eb. 78° C, p. e. = 0,79 g/cm³, incoloro, de olor agradable y sabor caústico, muy soluble en agua siendo miscible con ella en todas las proporciones.

Es combustible y se oxida con facilidad a aldehído. Se aplica en la fabricación de licores, como combustible, disolvente de esencias, barnices, lacas,

antiséptico y como producto de partida para la obtención de otras sustancias orgánicas.

Polialcoholes: *Glicerina.* — Es un compuesto polihidroxilado,

$$CH_2OH - CH\ OH - CH_2OH \text{ propanotriol.}$$

Se halla combinado en las grasas naturales (véase cap. 27) a partir de las cuales puede obtenerse, por tratamiento con NaOH o KOH.

El incremento del consumo de glicerina ha motivado el aprovechamiento del propileno procedente de los gases de cracking, para transformarlo en aquélla mediante las siguientes reacciones:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} \xrightarrow[400°C]{Cl_2} \underset{\text{cloruro de alilo}}{\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array}} + ClH \xrightarrow{+\ NaOH} \underset{\text{Alcohol alílico}}{\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array}} + ClNa \xrightarrow{+\ ClOH} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2\,Cl \end{array} \xrightarrow{+\ NaOH}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH\ OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + Cl\,Na$$

Propiedades. — Es líquido, viscoso y de sabor dulce. Pto. eb. 290° C. Pto. fus. a 18° C. Es higroscópico y por tanto muy soluble en agua e insoluble en benceno. La presencia de tres grupos hidroxilo confiere una elevada polaridad a su molécula.

Además de las reacciones ordinarias de los alcoholes se deshidrata calentándola a temperatura elevada dando una sustancia de olor muy picante llamada *acroleina,* que es el aldehído acrílico o propenal.

$$CH_2OH - CH\ OH - CH_2OH \longrightarrow H_2O + CH_2 = CH - C \begin{array}{l} /\!\!/ O \\ \diagdown H \end{array}$$

Se emplea en cosmética, para mantener el grado de humedad de la piel, evitando la formación de grietas; en la fabricación de tintas y en tintorería.

Nitroglicerina. — La mayor proporción de glicerina se consume en la fabricación del trinitrato de glicerilo llamado *nitroglicerina.*

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH\ OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{l} H\,NO_3 \\ H\,NO_3 \\ H\,NO_3 \end{array} \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{SO_4H_2}} 3\,H_2O + \begin{array}{l} CH_2 - NO_3 \\ | \\ CH - NO_3 \\ | \\ CH_2 - NO_3 \end{array}$$

Se obtiene por adición cuidadosa de glicerina a una mezcla de nítrico y sulfúrico fumante fría, el ácido sulfúrico actúa de deshidratante. El radical gliceril es: $\underset{|}{CH_2} - \underset{|}{CH} - \underset{|}{CH_2}$.

Es un líquido incoloro, aceitoso, de sabor dulce, insoluble en agua y soluble en el alcohol y éter.

Detona por percusión violentamente y se descompone

$$2\,C_3H_5\,(NO_3)_3(1) \longrightarrow 3\,N_2\,(g) + 6\,CO_2\,(g) + 5\,H_2O\,(g) + {}^1/_2\,O_2\,(g)$$

por cada 2 mols. de líquido se producen 14,5 mol de gases que ocupan 14,5 mol $\times$ 22,4 l/mol = 324,8 l. (C. N.), el aumento de volumen repentino provoca la explosión.

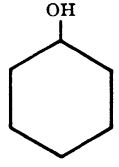
Alfredo Nobel descubrió que impregnando la tierra de diatomeas con la nitroglicerina ésta era un mucho menos sensible, no explotando por percusión. El explosivo recibe el nombre de *Dinamita* cuya detonación ha de provocarse con un fulminante.

La disolución alcohólica de nitroglicerina tiene aplicación en medicina para tratamiento de la angina de pecho como vasodilatador.

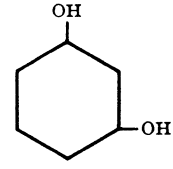
La función fenol. — Los fenoles se originan en la sustitución de átomos de hidrógeno del anillo bencénico por grupos — OH.

Son monofenoles, difenoles o trifenoles según que contengan respectivamente uno, dos o tres grupos OH en la molécula.

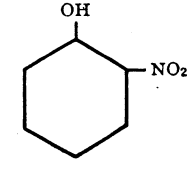
El nombre se establece aplicando las normas dadas para los derivados del benceno:



Fenol



m-difenol



o-nitrofenol

Fenol C_6H_5OH. — Se halla en la fracción de aceites medios obtenida en la destilación del alquitrán o brea de hulla.

Industrialmente se puede obtener tratando a presión y temperatura elevada, cloro benceno con disolución de NaOH

$$C_6H_5Cl + 2\,Na\,OH \longrightarrow C_6H_5ONa + ClNa + H_2O$$

se obtiene la sal sódica del fenol, que se destruye por adición de ácido clorhídrico

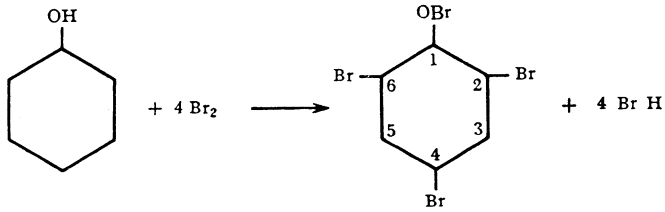
$$C_6H_5ONa + ClH \longrightarrow C_6H_5OH + ClNa$$

Propiedades. — 1.) *Físicas.* Se presenta en forma de cristales incoloros, Pto. fus. 43° C, Pto. eb. 181° C. Es ligeramente soluble en agua y más soluble en disolventes orgánicos. Olor penetrante. Es cáustico.

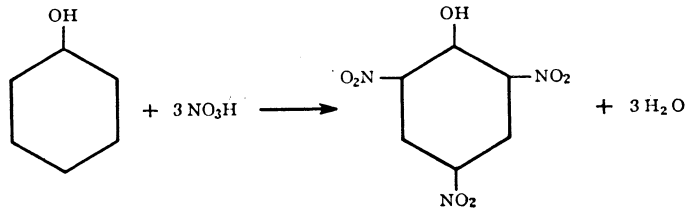
2) *Químicas.* Al aire se colorea de rojo intenso. Tiene carácter de ácido débil y por ello reacciona con los hidróxidos alcalinos.

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

La presencia del OH en el núcleo bencénico comunica a éste gran reaccionabilidad. El fenol con agua de Br_2 da un precipitado amarillo de hipobromito del 2, 4, 6 - tribromo benceno.



Con el ácido nítrico forma ácido pícrico (2, 4, 6 - trinitrofenol)

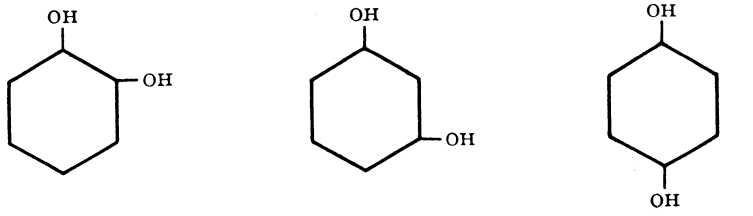


cuyas disoluciones se emplean para curar quemaduras. Los picratos son explosivos.

Se reconoce porque con el cloruro férrico da coloración violeta.

El fenol se emplea como antiséptico y para obtención de colorantes y plásticos.

Di y trifenoles. — Los tres difenoles existentes son:



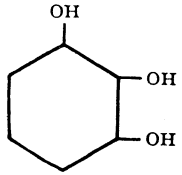
o-difenol
PIROCATEQUINA

m-difenol
RESORCINA

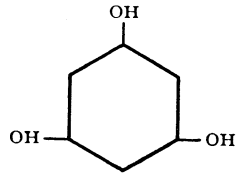
p-difenol
HIDROQUINONA

Los compuestos son sólidos, cristalinos y blancos. En contacto con el aire se oxidan. Son más solubles en agua que el fenol, poseyendo mayor carácter ácido que aquél. Poseen poder reductor, más intenso en la hidroquinona que reduce las sales de plata a metal y por ello se emplea como revelador fotográfico. La resorcina se aplica en medicina como antiséptico.

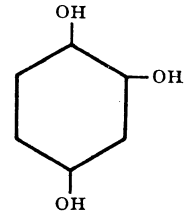
Existen los tres trifenoles: contiguo o *pirogalol,* simétrico o *floroglucina* y asimétrico o hidroxihidroquinona



Pirogalol
1,2,3-trihidroxibenceno



Floroglucina
1,3,5-trihidroxibenceno



Hidroxihidroquinona
1,2,4-trihidroxibenceno

Analogías y diferencias entre alcoholes y fenoles. — En ambos grupos de compuestos el grupo funcional es el radical —OH, pero en tanto que en los alcoholes se halla unido a un radical alifático en los fenoles está ligado al anillo bencénico.

El olor de los alcoholes es mucho más agradable que el de los fenoles y éstos son más cáusticos que los alcoholes.

Los fenoles se colorean en contacto con el aire y los alcoholes no se alteran.

Los fenoles dan reacciones coloreadas con el cloruro férrico en tanto que los alcoholes no las dan, aunque ambos pueden reaccionar con Na dando alcoholatos y fenolatos.

Los alcoholes son neutros en disolución acuosa y los fenoles son ácidos débiles que reaccionan con las disoluciones de álcalis.

Los alcoholes reaccionan bien con PCl_3 y PCl_5 dando derivados halogenados y los fenoles no lo hacen.

Los hidrácidos de los halógenos reaccionan con los alcoholes y no lo hacen con los fenoles.

Ambos compuestos pueden reaccionar con ácidos orgánicos dando ésteres (véase Cap. 27).

Ejercicios

1. Escribir la fórmula y nombre de un alcohol primario, uno secundario y uno terciario.
2. Escribir la fórmula y el nombre de todos los isómeros posibles del butanol.
3. Formular las reacciones entre:
   2-bromopropano + hidróxido de plata;
   propeno + ácido sulfúrico;
   1-propanol — agua;
   etanol + ácido bromhídrico;
   etanodiol + tricloruro de fósforo.
4. Completar e igualar la reacción de combustión del metanol y del etanol.
5. ¿Cuál es el papel realizado por el enzima zimasa en la fermentación del azúcar?
6. ¿Qué es la destilación fraccionada?
7. ¿Qué cuerpos se forman al reaccionar el etanodiol y el propanotriol con el ácido nítrico?
8. Demostrar mediante dos reacciones el carácter ácido de los fenoles.

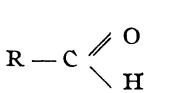
9. ¿A qué se debe que un cuerpo actúe como explosivo? Cítese algún ejemplo.
10. ¿Qué peso de Na debe reaccionar con 5 g de n-butanol y qué volumen de H_2 (CN) se formará?
11. ¿Cuántos gramos de nitroglicerina se deben descomponer para obtener 100 l de gases en CN?

25. ALDEHIDOS Y CETONAS

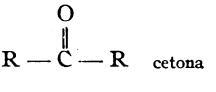
Grupos funcionales. – Aldehidos y cetonas son funciones oxigenadas, representan el segundo grado de oxidación respecto a los hidrocarburos saturados.

Se caracterizan por poseer en su molécula el grupo funcional carbonilo

Las fórmulas generales de los aldehidos y cetonas son:



aldehido



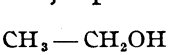
cetona

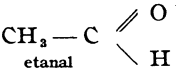
siendo – R un radical orgánico, alifático o aromático.

La posesión de idéntico grupo funcional comunicará a ambos tipos de compuestos propiedades químicas análogas.

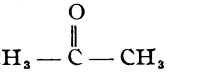
En los aldehídos el átomo de carbono del grupo carbonilo es primario y en las cetonas secundario.

Nomenclatura. – El nombre de los aldehidos se forman con el del alcohol de igual número de átomos de carbono, substituyendo la terminación *ol* por *al*. Ejemplo:



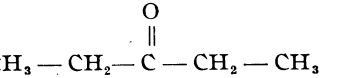


Las cetonas se nombran con la terminación *ona*



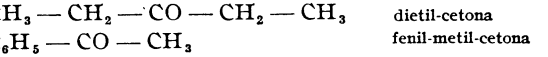
propan-ona

La posición del grupo carbonilo se indica en las cetonas por el número del átomo de carbono

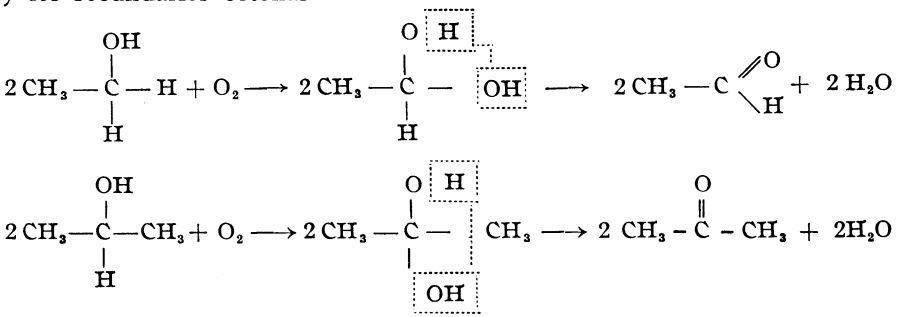


pentanona 3

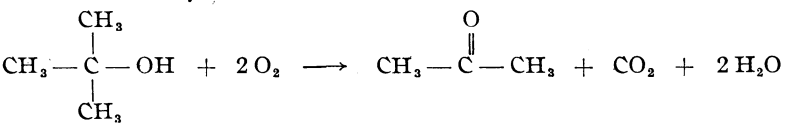
También pueden nombrarse designando los radicales unidos al grupo carbonilo seguidos de la terminación *cetona*.



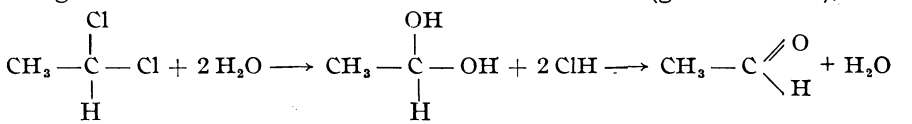
Obtención de aldehidos y cetonas. — La oxidación de los alcoholes es el procedimiento más directo. Los alcoholes primarios producen aldehidos y los secundarios cetonas



Los alcoholes terciarios al oxidarse dan una cetona de menor número de átomos de carbono y un ácido:



Por hidrólisis de derivados dihalogenados, en que los dos átomos de halógeno se hallen en el mismo átomo de carbono (gem-dihaluros);



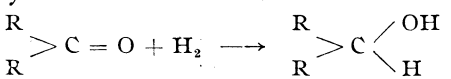
Propiedades. — El grupo carbonilo es de naturaleza polar y por ello los puntos de ebullición y de fusión son más elevados que en los hidrocarburos correspondientes. El único que se encuentra en estado gaseoso es el metanal, los demás aldehidos y cetonas son líquidos a temperatura ambiente y los términos superiores sólidos.

Los términos inferiores son solubles en agua, disminuyendo la solubilidad en los términos superiores. Son solubles en alcohol y otros disolventes orgánicos.

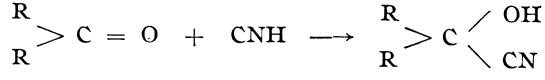
Reacciones del grupo carbonilo, comunes a aldehídos y cetonas. — El grupo carbonilo, por poseer doble enlace entre el átomo de carbono y el de oxígeno, puede dar reacciones de adición por apertura de aquél y también reacciones de sustitución del oxígeno del grupo carbonilo.

A) Reacciones de adición:

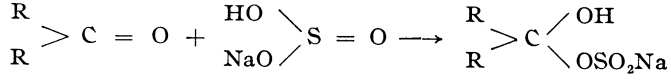
Adicionan hidrógeno transformándose los aldehidos en alcoholes primarios y las cetonas en secundarios



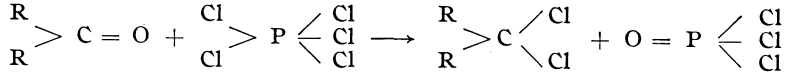
La combinación con el ácido cianhídrico da lugar a la formación de *cianhidrinas*



Cuando se agitan con disolución saturada de bisulfito sódico se forman combinaciones bisulfíticas, que cristalizan fácilmente.

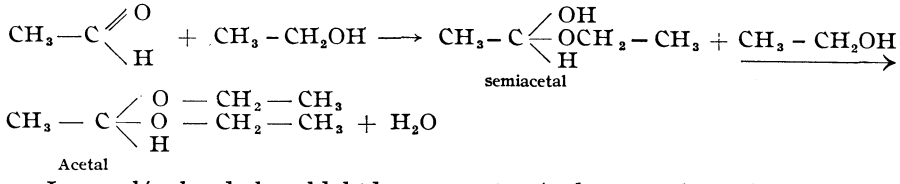


B) REACCIONES DE SUSTITUCIÓN. — Con el pentacloruro de fósforo forman derivados dihalogenados



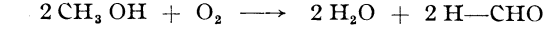
REACCIONES ESPECÍFICAS DE LOS ALDEHIDOS. — Los aldehidos poseen carácter reductor, tienen por tanto tendencia a oxidarse a ácidos orgánicos, compuestos más oxidados, carácter que muestran al reducir la disolución de nitrato de plata amoniacal a plata metálica depositándose en las paredes del tubo de ensayo en forma de espejo. Las cetonas no son reductoras.

2.º Los aldehidos pueden adicionar alcohol directamente uno o dos mol por mol de aldehido, formando *semiacetales* y *acetales*.



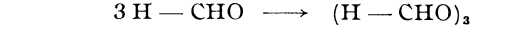
Las moléculas de los aldehidos se asocian (polimerizan) por la acción del ácido sulfúrico concentrado. Al añadir unas gotas de ácido se obtiene un líquido cuyo peso molecular es tres veces superior al del etanal.

Metanal: Importancia industrial. — Se obtiene industrialmente en la oxidación del metanol, en fase gaseosa, con oxígeno del aire y en presencia de una masa de contacto caliente como cobre al rojo



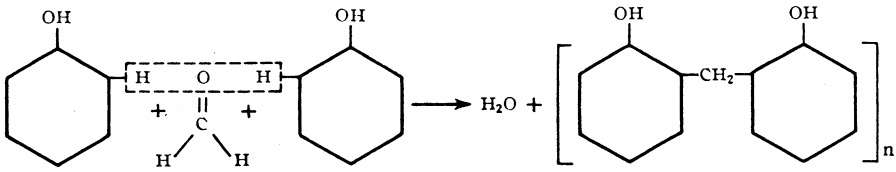
Es gaseoso a temperatura ordinaria y de olor muy picante. Es soluble en agua, expendiéndose en el comercio en disolución al 40 por 100 con el nombre de *formalina* o formol

Se polimeriza por acción del ácido sulfúrico dando un trímero



que se emplea como combustible, es un sólido blanco.

Con el fenol forma un producto de condensación llamado *bakelita.*

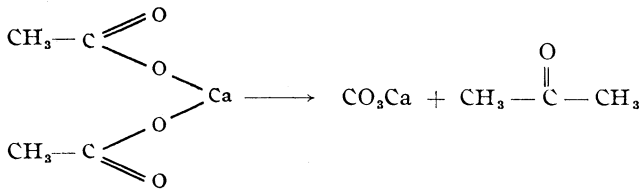


La proteínas tratadas con formol se endurecen, de aquí su empleo para conservación de piezas anatómicas. Con la caseína de la leche da una masa dura moldeable llamada *galalit.*

Se utiliza en la síntesis de colorantes.

Acetona. — Es la cetona más sencilla, propanona o dimetilcetona. Se encuentran en los productos de destilación seca de la madera, si bien el procedimiento no sea interesante industrialmente. La fermentación del almidón por el "Bacillus macerans" produce acetona con buen rendimiento.

Industrialmente se obtiene en la destilación seca del acetato cálcico



Es un líquido incoloro, soluble en agua en todas las proporciones, olor a plátano.

Se emplea como disolvente de hidrocarburos, lacas, barnices, celofana, plásticos.

Aparece en la orina de los enfermos de diabetes y se reconoce su presencia tratándola con I_2 y NaOH, formándose un precipitado amarillo de *iodoformo*

$$6\,I_2 + CH_3 - CO - CH_3 + 8\,NaOH \longrightarrow \underset{\text{iodoformo}}{2\,CHI_3\downarrow} + CO_3Na_2 + 6\,INa + 6\,H_2O$$

Ejercicios

1. Formular los compuestos: propanol, pentanona-2, etanodial, difenilcetona e isopropil-metil-cetona.
2. Formular la reacción de obtención del butanal a partir del 1,1-diclorobutano y de la propanona a partir del alcohol isopropílico.
3. Escríbase la reacción de adición de hidrógeno al etanal y a la etil-metil-cetona.
4. ¿Cómo se podría probar que un compuesto carbonílico es aldehído o cetona?
5. ¿Cómo se podría pasar de acetileno a etanal y de éste a etanol?
6. ¿Qué peso de carburo cálcico del 90 % se precisa para obtener el acetileno que produciría 80 kg de etanal?
7. ¿Cuántos gramos de acetato cálcico deben destilarse para obtener 100 cm^3 de acetona líquida? (p. e. = 0,79 g/cm^3).

26. ÁCIDOS ORGÁNICOS

Función ácido: Definición y nomenclatura. — Son compuestos de carbono que poseen las propiedades generales de los ácidos inorgánicos. En este grupo se incluyen todos aquellos compuestos que poseen en la cadena el grupo funcional $-C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$ llamado *carboxilo*. El nombre procede de la concentración de las palabras carbonilo e hidroxilo. Si se compara los ácidos con hidrocarburos, alcoholes y aldehidos, de igual número de átomos de C, se observará el aumento del contenido de oxígeno, o disminución en el contenido en hidrógeno.

$$CH_3 - CH_3\,; \quad CH_3 - CH_2OH; \quad CH_3 - C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}\,; \quad CH_3 - C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$$

Constituyen el tercer grado de oxidación de los hidrocarburos. Se observará que el grupo carboxilo debe hallarse situado siempre en un átomo de C primario.

El nombre de los ácidos se forma con el del hidrocarburo de igual número de átomos de C y la terminación *oico*. Está admitido el designarlos con nombres propios que derivan de los materiales naturales de que proceden. Los nombres de los cinco primeros términos de la serie homóloga son:

	Nombre sistemático	Nombre vulgar
$H - COOH$	ac. metanoico	ac. fórmico
$CH_3 - COOH$	ac. etanoico	ac. acético
$CH_3 - CH_2 - COOH$	ac. propanoico	ac. propiónico
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH$	ac. butanoico	ac. butírico
$CH_3 - (CH_2)_3 - COOH$	ac. pentanoico	ac. valeriánico

La fórmula general de la serie de los ácidos grasos saturados es $C_n\ H_{2n+1} - COOH$. Se les llama ácido *monocarboxílicos* o *monopróticos*, por poseer un solo grupo funcional.

Son ácidos dicarboxílicos los que poseen dos grupos funcionales en su cadena. Ejemplo:

$$\begin{matrix} O \diagdown\!\!\diagdown \\ HO \diagup \end{matrix} C - C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$$ ac. etanodióico ó ác. oxálico

$$\begin{matrix} O \diagdown\!\!\diagdown \\ HO \diagup \end{matrix} C - CH_2 - C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$$ ac. propanodióico ó ac. malónico

$$\begin{matrix} O \diagdown\!\!\diagdown \\ HO \diagup \end{matrix} C - CH_2 - CH_2 - C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$$ ac. butanodióico ó ác. succínico

Obtención. — La oxidación de los alcoholes primarios producía aldehidos (2.° grado de oxidación); pueden obtenerse los ácidos orgánicos por oxidación de alcoholes primarios o de aldehidos

$$2\,CH_3{-}CH_2OH + O_2 \longrightarrow 2\,CH_3{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + 2\,H_2O \xrightarrow{+O_2} 2\,CH_3{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

Asimismo la oxidación de alcoholes secundarios da lugar a cetonas y la de éstas a dos ácidos:

$$2\,CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_3 + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,CH_3{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix} + 2\,\begin{matrix}O\diagdown\!\!\!\diagdown\\ HO\diagup\end{matrix}C{-}CH_3$$

Al reaccionar un derivado monohalogenado con cianuro potásico se obtiene el nitrilo, el cual por hidrólisis, en presencia de ácido clorhídrico, da un ácido orgánico

$$CH_3{-}CH_2Cl + CNK \longrightarrow \underset{\text{propano nitrilo}}{CH_3{-}CH_2{-}CN} + ClK$$

$$CH_3{-}CH_2{-}CN + 2\,H_2O + ClH \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}COOH + ClNH_4$$

Propiedades generales. — 1) *Físicas.* Los primeros términos de la serie de los ácidos de cadena lineal, hasta el de 10 at. de C, son líquidos a la temperatura ambiente. El olor es irritante en los dos primeros términos y a rancio en los demás; el ácido de 18 C (esteárico) ya no huele prácticamente.

Los puntos de fusión de los ácidos de número par de átomos de carbono son superiores a los de los ácidos de número impar que les siguen. Los puntos de ebullición crecen con el peso molecular

Acidos	Pto. fus.° C	Pto. eb. °C
ác. metanóico	+ 8,4	100,7
ác. etanóico	+ 16,6	118,1
ác. propanóico	— 22	141,1
ác. butanóico	— 7,9	163,5
ác. pentanóico	— 58,5	187

Los primeros términos son muy solubles en agua, decreciendo la solubilidad al aumentar la longitud de la cadena carbonada.

2) *Químicas.* Las propiedades químicas de los ácidos se derivan de la cadena carbonada que poseen y del grupo carboxilo.

Como todos los hidrocarburos reaccionan con halógenos dando derivados halogenados.

$$\begin{matrix}H\\ |\\ H{-}C{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix}\\ |\\ H\end{matrix} + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{ac. monocloracético}}{Cl{-}CH_2{-}COOH} + ClH$$

El H del carboxilo puede ionizarse

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + H_2O \rightleftharpoons R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O-\end{matrix} + H_3O^+$$

Pero la disociación es muy pequeña, por lo cual todos los ácidos orgánicos se comportan como ácidos débiles en disolución acuosa.

Sus características de ácido las demuestran reaccionando con los metales activos, los óxidos y las bases y otras sales de ácidos más débiles; dando lugar a la formación de sales de ácidos orgánicos, según las reacciones.

$$\begin{aligned}
2\,CH_3-COOH + Zn &\longrightarrow (CH_3-COO)_2Zn + H_2\\
2\,CH_3-COOH + CaO &\longrightarrow (CH_3-COO)_2Ca + H_2O\\
CH_3-COOH + NaOH &\longrightarrow CH_3-COONa + H_2O\\
2\,CH_3-COOH + CO_3Na_2 &\longrightarrow 2\,CH_3-COONa + CO_2 + H_2O
\end{aligned}$$

En todas ellas se ha sustituido el H del carboxilo por el metal. Con los alcoholes forman ésteres y agua

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + H\,O-CH_2-CH_3 \rightleftharpoons H_2O + CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O-CH_2-CH_3\end{matrix}$$

Con pentacloruro de fósforo forman un cloruro de ácido

$$3CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + PCl_5 \longrightarrow 3CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow Cl\end{matrix} + POCl_3 + ClH$$

cloruro de etanoilo

(El radical de un ácido $CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow\end{matrix}$, es un grupo *acilo*. Su nombre acaba en *oilo*.)

En ambas reacciones se ha sustituido el grupo hidroxilo del carboxilo.

Ácido fórmico o metanoico. — El nombre del primer término de la serie de los ácidos grasos deriva de las hormigas rojas en las que se encuentra. También se halla en las ortigas y abejas. Sus sales se preparan industrialmente saturando con monóxido de carbono una disolución de hidróxido sódico o cálcico

$$CO + Na\,OH \longrightarrow H-COONa$$

el ácido se libera destilando la sal con un ácido mineral más fuerte

$$2\,H-COO\,Na + SO_4H_2 \longrightarrow 2\,H-COOH + SO_4Na_2$$

Es el ácido más disociado de todos los términos de la serie, formando sales y ésteres.

Se deshidrata por acción del ácido sulfúrico concentrado.

$$H-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} \xrightarrow{SO_4H_2} H_2O + CO$$

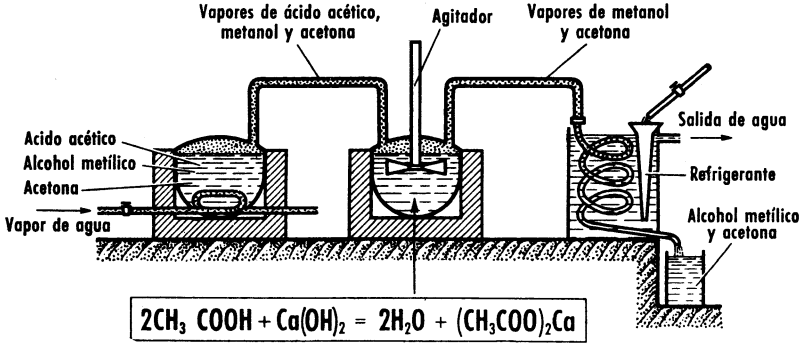


FIG. 131
Recuperación del acético, metanol y acetona del acético piroleñoso

Tiene propiedades reductoras, siendo capaz de reducir al nitrato de plata en disolución amoniacal a plata metálica. También reduce al permanganato potásico en disolución ácida oxidándose a anhídrico carbónico

$$2\,MnO_4K + 5\,H-COOH + 3\,SO_4H_2 \longrightarrow 2\,SO_4Mn + SO_4K_2 + 5\,CO_2 + 8\,H_2O$$

Se aplica en curtidos y para lograr la coagulación del caucho.

En contacto con la piel produce ampollas dolorosas. Como antídoto, utilizable en las picaduras de avispas, abejas u ortigas, se emplea la disolución diluida de amoníaco.

Ácido acético. — Se encuentra en el vinagre, procediendo de la oxidación del etanol catalizada por los enzimas producidos por el "Micoderma aceti"

$$CH_3-CH_2\,OH + O_2 \longrightarrow CH_3-COOH + H_2O$$

Industrialmente se obtiene en la destilación seca de la madera (Fig. 131), en forma de disolución acuosa en la que se hallan metanol y acetona. Esta disolución se neutraliza con lechada de cal, $Ca(OH)_2$, destilándose para separar los líquidos volátiles. El acetato cálcico se trata con ácido sulfúrico liberándose ácido acético.

$$(CH_3-COO)_2\,Ca + SO_4H_2 \longrightarrow SO_4Ca + 2\,CH_3-COOH\uparrow$$

Mayor importancia posee la obtención a partir de acetileno, cuya hidratación a aldehido se cataliza por el sulfato mercúrico y la oxidación del aldehido por sales manganosas

$$CH\equiv CH + H_2O \xrightarrow{SO_4Hg} CH_3-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} \xrightarrow[Mn^{2+}]{\frac{1}{2}\,O_2} CH_3-C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$$

Propiedades. — Cuando está puro es un líquido incoloro. Sólido, forma cristales incoloros. Es soluble en agua en todas las proporciones, el mismo actúa como disolvente. En forma anhidra y cristalizada se llama ácido acético *glacial.*

Se utiliza para la obtención de acetatos de sodio, plomo y cobre, etc., interesantes por ser todos solubles en agua.

Derivados del ac. acético son los acetatos de celulosa (rayón), la aspirina (ácido acetil-salicílico), fenacetina, etc. Se emplea en la fabricación de pigmentos y algunos acetatos en tintorería.

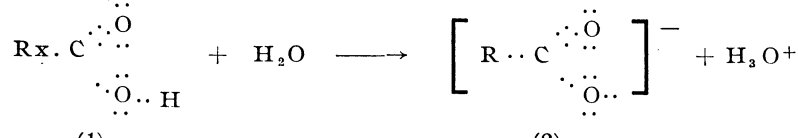
Ácidos grasos. — Aunque a todos los ácidos monobásicos saturados se les considera ácidos grasos; algunos de ellos, los de peso molecular elevado, se hallan en las grasas naturales combinados con la glicerina formando ésteres. Los más importantes son:

Ac. palmítico ó exadecanóico	$CH_3 - (CH_2)_{14} - COOH$
Ac. esteárico u octodecanóico	$CH_3 - (CH_2)_{16} - COOH$
Ac. oleico u octodecenóico	$CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$

Los ácidos grasos se obtienen por hidrólisis de las grasas naturales, con vapor de agua a presión, sobre todo de aceites de pescados y otras grasas no utilizadas en alimentación.

Se emplean para la fabricación de jabones.

Estructura de los ácidos y sus sales. — La estructura del grupo carboxilo de los ácidos puede escribirse en dos formas electrónicas



(1) (2)

En la forma (1) pueden hallarse en ausencia de agua; al disolverse en ésta la molécula polar del agua captará los protones del carboxilo y formará el anión y el ion hidronio (2).

A la primera estructura se deberá la formación de ésteres y de los cloruros de ácido y a la segunda la formación de sales.

Las moléculas de los ácidos tienen carácter polar debido al grupo carboxilo y tienden a asociarse, lo que determina la elevación de sus puntos de ebullición.

Al disolverse en agua las sales de los ácidos sus moléculas tienden a distribuirse en la superficie con los restos de la cadena hidrocarbonada orientada hacia el aire (grupos aerófilos) y los grupos carboxilo (grupos hidrófilos) orientados hacia el agua, tal como muestra el esquema (fig. 132).

En las disoluciones de las sales de los ac. orgánicos se forman fácilmente espumas.

Ácidos alcoholes o hidroxiácidos. — Son compuestos con función mixta, poseen en su molécula grupos hidroxilo y grupos carboxilo.

El más sencillo es el 1-hidroxi-acético o α-hidroxi-acético

$HO\,CH_2 - C\,OO\,H$

$CH_3 - CHOH - COOH$ 2-hidroxi-propanóico o α-hidroxi propanóico

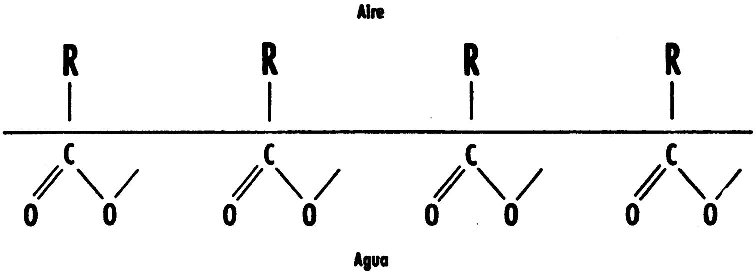


FIG. 132
Iones de un ácido orgánico en la superficie libre del agua

Los átomos de carbono a continuación del carboxilo se designan por las letras griegas α, β, γ..., en lugar de utilizar los números

$$\overset{\varepsilon}{C}-\overset{\delta}{C}-\overset{\gamma}{C}-\overset{\beta}{C}-\overset{\alpha}{C}-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$$

Existen hidroxiácidos dibásicos, por ejemplo, los ácidos málico y tartárico.

$$\begin{matrix}O\ \searrow\\ HO\ \nearrow\end{matrix}C-CHOH-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow C\\ \searrow OH\end{matrix}$$ ác. butanol dióico o ác. málico

$$\begin{matrix}O\ \searrow\\ HO\ \nearrow\end{matrix}C-CHOH-CHOH-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$$ ác. butanodiol dióico o ác. tartárico

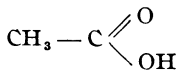
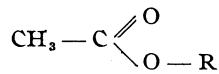
Suelen ser sólidos, cristalinos y mucho más solubles en el agua que los ácidos grasos de igual número de átomos de carbono. Poseen las propiedades químicas inherentes a la función alcohol y ácido. Se diferencian en que son ácidos más fuertes que los ácidos grasos correspondientes.

Ejercicios

1. ¿Qué relación existe entre alcoholes, aldehídos y ácidos?
2. ¿Cómo podría obtenerse ácido acético a partir de alcohol propílico secundario?
3. ¿Cómo reaccionaría el ácido fórmico con el hidróxido cálcico, el amoníaco, el carbonato cálcico y el hierro?
4. ¿Qué ocurriría al calentar fuertemente el propanoato cálcico?
5. Escríbase la reacción de obtención del ácido butanoico a partir del butanoato cálcico.
6. Formúlese la reacción entre el pentacloruro de fósforo y el ácido metanoico.
7. ¿Qué volumen de disolución 0,1 N de ácido acético se obtendría con 25 g de ácido puro?
8. ¿Cuántos cm^3 de disolución 0,1 N de ácido acético neutralizan a 20 cm^3 de disolución 0,2 N de hidróxido sódico?
9. ¿Qué pesos de metanol y ácido etanoico deben reaccionar para obtener 30 g de acetato de metilo?

27. ÉSTERES. GRASAS. JABONES

Función éster. Nomenclatura. — Los ésteres de ácidos orgánicos son sustancias derivadas de los ácidos, en cuyo grupo carboxilo se ha substituido el radical —OH por el —O-R (alcohoxilo).

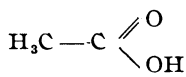
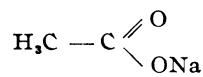



Existen ésteres de ácidos inorgánicos, cuando la sustitución se realiza en un ácido de este origen

SO_4H_2 (ácido) $\qquad$ $SO_4(CH_3)_2$ (ester)

Los ésteres *no se disocian iónicamente.*

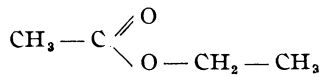
Como se vio anteriormente las sales se originan al sustituir el átomo de hidrógeno del carboxilo por el metal

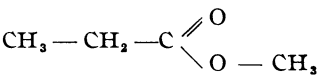



Las sales *se disocian iónicamente*

$$CH_3 - COONa \longrightarrow CH_3 - COO^- + Na^+$$

El nombre de los ésteres se forma cambiando la terminación *oico* del ácido por *"ato"*, seguido del nombre del radical sustituyente


etanoato de etilo o acetato de etilo


propanoato de metilo

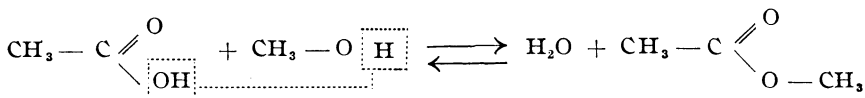
$SO_4(CH_3)_2$ sulfato de metilo

$CH_3 - CH_2 - NO_2$ nitrito de etilo o nitroetano

El nombre de una sal se forma de modo análogo

$(CH_3 - COO)_2\ Mg$ etanoato o acetato magnésico

Esterificación y saponificación. — Uno de los métodos de obtención de los ésteres es la reacción directa entre un ácido y un alcohol en la que el — OH del carboxilo del ácido es sustituido por el radical — O-R del alcohol



La reacción directa se llama *esterificación* y es reversible. La reacción inversa, la del éster con los iones del agua, se llama *saponificación.*

La constante de equilibrio del proceso es

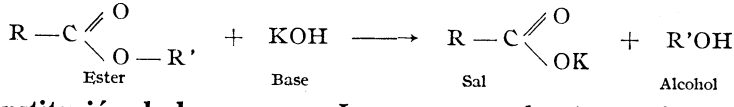
$$K = \frac{[\text{Agua}]\,[\text{Ester}]}{[\text{Acido}]\,[\text{Alcohol}]}$$

Para lograr el desplazamiento del equilibrio hacia el segundo miembro deberá aumentarse la concentración de ácido o de alcohol, o conseguir la eliminación de agua y del éster formado. Por ello la reacción se realiza en presencia de un deshidratante, que capte el agua, y calentando, con lo que el éster, que es más volátil que el ácido y el alcohol, se desprende en forma de vapor.

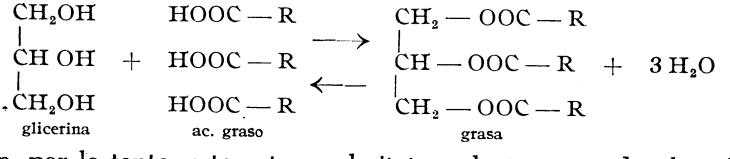
Propiedades de los ésteres. — Son, en general, líquidos volátiles, de olor agradable, a ellos se debe en parte el aroma de flores, frutas, vinos, etc.

Prácticamente insolubles en agua, siendo solubles en los disolventes orgánicos.

Ya se ha visto que los ésteres se saponifican con el agua, pero entonces la reacción es reversible. Se puede lograr la saponificación completa de un éster mediante la reacción con NaOH o KOH



Constitución de las grasas. — Las grasas son los ésteres formados por los ácidos grasos superiores (palmítico, esteárico y oléico) y la glicerina. Proceden de la reacción:



Son, por lo tanto, estearatos, palmitatos, oleatos, etc., de glicerilo. Vulgarmente se las conoce con los nombres de estearina, palmitina y oleína.

Las grasas naturales no son productos químicamente puros hallándose formados por una mezcla de diversos ésteres. El aceite de oliva contiene, por ejemplo, un 90 por 100 de oleína; en el aceite de palma predomina la palmitina, etc.

Propiedades de las grasas. — Las grasas por su aspecto físico se pueden clasificar en sólidas o *sebos* y líquidas o *aceites.*

Las grasas sólidas son de procedencia animal, en su composición predominan los ésteres de los ácidos grasos saturados. Las grasas líquidas son de procedencia vegetal, conteniendo ésteres de los ácidos grasos no saturados.

La triestearina funde a 72° C; la palmitina a 62° C y la oleína a –6° C, de modo que es líquida a la temperatura ambiente, ordinaria, pero se observa como se solidifica el aceite de oliva en climas fríos.

Las grasas sólidas son blancas, todas son insolubles en aguas y solubles en benceno, tetracloruro de carbono, éter, etc.

Se llaman *aceites secantes* a las grasas que poseen en su molécula ácido *linoléico* (C_{17} H_{31} — COOH), que posee dos dobles enlaces, encontrándose en forma de éster glicérico, en el aceite de linaza. Este aceite en contacto con el aire se oxida por los dobles enlaces y se solidifica, por dicha razón se utiliza para la fabricación de pinturas el aceite de linaza. En general se comportan como secantes todos los aceites que poseen ácidos grasos no saturados. En el aceite de oliva la oxidación produce el fenómeno de enranciamiento.

Los aceites de pescado que contienen ácidos no saturados se transforman en grasas sólidas al hidrogenarlos catalíticamente en presencia de níquel. El proceso se realiza adicionando H_2, 1 mol por cada doble enlace, convirtiéndose, en ácidos grasos saturados.

Hidrólisis de las grasas: Jabones. — Las grasas por ser ésteres pueden hidrolizarse por acción del agua para dar el ácido graso correspondiente y la glicerina, la hidrólisis es reversible.

$$\begin{array}{l} CH_2-OOC-R \\ | \\ CH-OOC-R \\ | \\ CH_2-OOC-R \end{array} + 3\,H_2O \rightleftharpoons \begin{array}{l} CH_2\,OH \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ CH_2\,OH \end{array} + 3\,R-C\begin{array}{l}\nearrow O \\ \searrow OH\end{array}$$

grasa — Glicerina — ác. graso

A temperatura ambiente, es una reacción muy lenta y para acelerarla se realiza con vapor de agua sobrecalentado, quedando una disolución acuosa de glicerina y los ácidos grasos insolubles. El método sólo se utiliza cuando se quieren obtener ácidos grasos libres.

Puede lograrse la hidrólisis completa de una grasa catalizando la reacción mediante el enzima *lipasa*, que se halla en el páncreas de los mamíferos o en las semillas del ricino.

Se logra la irreversibilidad de la reacción tratando la grasa con una disolución alcalina, formándose la sal del ácido graso y la glicerina

$$\begin{array}{l} CH_2-OOC-R \\ | \\ CH-OOC-R \\ | \\ CH_2-OOC-R \end{array} + 3\,NaOH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + 3\,R-COONa$$

jabón

Las sales sódicas o potásicas de los ácidos grasos superiores se llaman *jabones* y por ello esta reacción recibió el nombre de *saponificación*, aunque por extensión se aplique dicho nombre a la hidrólisis de cualquier éster.

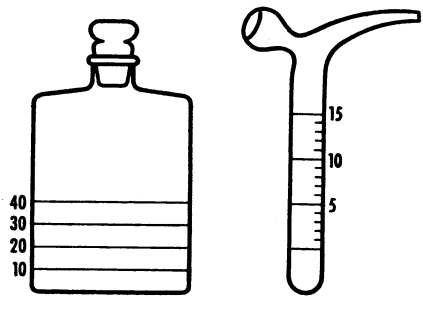


FIG. 133
a — Frasco hidrotimétrico. b — Bureta hidrotimétrica

Los jabones pueden ser sódicos o potásicos. A los primeros se les llama jabones *duros* y a los segundos *blandos*.

Si las aguas contienen sales cálcicas o magnésicas, aguas duras, al añadir un jabón sódico precipita el ácido graso en forma de sal insoluble (oleatos, palmitatos o estearatos de calcio y de magnesio) y por ello no se forma espuma observándose la aparición de grumos en el agua. Por dicha razón las aguas duras no pueden emplearse para el lavado.

Medida de la dureza de las aguas. — Se puede realizar determinando la cantidad de disolución alcohólica de oleato sódico que es preciso añadir a un volumen conocido de un agua para que se forme espuma permanente. La operación se llama *hidrotimetría*.

Desde la bureta (Fig. 133) se añaden unas gotas de disolución de oleato sódico y se agita el frasco. La espuma desaparece enseguida, se forman

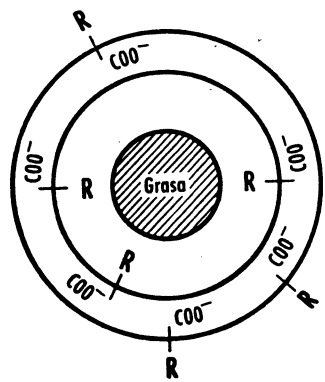


FIG. 134
Acción detergente del jabón

grumos que precipitan. Se vuelve a añadir jabón y agitar consecutivamente hasta que la espuma formada permanezca durante unos minutos.

Acción detergente del jabón. — En la molécula de un jabón deben distinguirse dos grupos, uno hidrófobo o liófobo, que no experimenta atracción por el agua y que es la cadena carbonada de la sal, y otro grupo hidrófilo o liófilo que es atraído por la molécula de agua y le permite disolverse en ella, es el grupo carboxilo.

La adición del jabón al agua permite la fácil formación de burbujas en las que quedan englobadas las grasas, unidas al jabón mediante el grupo liófobo de éste. La burbuja por tener menor densidad que el agua flota y forma espuma que arrastra la grasa (Fig. 134).

Esta acción se llama poder detergente del jabón.

Ejercicios

1. ¿Qué son ésteres y qué son sales de los ácidos orgánicos? ¿En qué se diferencian?
2. Formúlense las reacciones de obtención del propanoato de metilo y del metanoato de propilo.
3. ¿En qué disolvente se disolverían mejor el ácido decanoico, el ácido acético, el metanoato de etilo y la glicerina?
4. ¿Qué les ocurriría al fenol, al ácido propanoico, al etanoato de metilo y al propanoato amónico al ser calentados con disolución de hidróxido sódico?
5. Formúlese la palmitina e indíquese lo que debería hacerse para obtener palmitato sódico. ¿Qué propiedades tiene este compuesto?
6. ¿Qué peso de trioleato de glicerilo se saponifica con 500 kg de disolución de hidróxido sódico al 20 % y qué peso de oleato se forma?

28. ISOMERÍA

Definición. — Al estudiar los diferentes compuestos orgánicos se observó pronto que aparecían cuerpos que con la misma composición química, y por tanto igual fórmula empírica, poseían algunas propiedades diferentes. Los cuerpos que presentan esta particularidad reciben el nombre de *isómeros*.

Distintos tipos de isomería. — Las diferencias observadas en las propiedades de los cuerpos isómeros dependerán de la estructura molecular, es decir de la diferente colocación de los átomos en la molécula, los isómeros poseen distinta fórmula estructural.

Se conocen los siguientes tipos:

ISOMERÍA DE CADENA: Es el tipo de isomería en la que los cuerpos se diferencian en la forma de su cadena carbonada. Ejemplo. El butano existe en dos formas

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

n-butano

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_3$$

2-metil-propano
iso-butano

Isomería de posición: Los grupos funcionales de los isómeros se hallan colocados en distinta posición en la molécula, como se observa en los ejemplos siguientes:

$C_2H_4Cl_2$ $\quad CH_2Cl - CH_2Cl$ (1,2-dicloro etano) $\quad CHCl_2 - CH_3$ (1,1 dicloro etano)

C_3H_7OH $\quad CH_3 - CH_2 - CH_2OH$ (n-propanol) $\quad CH_3 - CHOH - CH_3$ (iso-propanol, propanol 2)

En los isómeros de cadena y posición varían fundamentalmente las propiedades físicas.

Isomería de función: La diferencia entre los isómeros reside en el grupo funcional.

El cuerpo C_2H_6O puede representar dos funciones químicas diferentes

$CH_3 - CH_2OH$ etanol

$CH_3 - O - CH_3$ eter dimetílico

En este tipo de isómeros varían tanto las propiedades físicas como las químicas.

Tautomería o Desmotropía. — Las formas isómeras se diferencian en la función química, *se hallan en equilibrio,* pudiendo separarse por métodos químicos.

Ejemplo característico es la tautomería ceto-enólica. En este caso las formas isómeras en equilibrio son una cetona y un *enol* (alcohol no saturado)

$$\underset{\text{forma } ceto}{R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-R} \rightleftharpoons \underset{\text{forma } enol}{R-\overset{\overset{OH}{|}}{C}=CH-R}$$

Mesomería o resonancia. — Los cuerpos mesómeros son aquellos cuyo comportamiento puede expresarse por varias fórmulas electrónicas, que constituyen el híbrido en resonancia. Ninguna de las formas resonantes tienen existencia aislada, no siendo separables por ningún medio físico o químico. Las diversas fórmulas electrónicas del benceno constituyen un ejemplo.

Polimería. — Se origina por asociación de varias moléculas de un cuerpo para formar una más compleja, por ejemplo la asociación de tres mols de aldehido para dar un mol de polímero.

En los tipos de isomería descritos precedentemente la fórmula representada sobre el plano del papel muestra claramente las diferencias estructurales entre los distintos isómeros; por dicha razón recibe el nombre general de *isomería plana.*

Estereoisomería. — Es la isomería originada por la diferente distribución espacial de los átomos en las moléculas.

Existen dos tipos: isomería geométrica e isomería óptica.

Isómeros geométricos. — Al estudiar los hidrocarburos etilénicos se mencionó la existencia de isómeros geométricos, también se presenta en otros cuerpos que poseen un doble enlace por ejemplo en el ácido buteno dióico

$$HOOC - CH = CH - COOH$$

Se podría representar este ácido por dos fórmulas distintas en el plano

$$\begin{array}{l} H-C-COOH \\ \quad\| \\ H-C-COOH \end{array}$$ «cis» (ác. maleico)

$$\begin{array}{l} H-C-COOH \\ \quad\| \\ HOOC-C-H \end{array}$$ «trans» (ác. fumárico)

La representación espacial de los átomos de carbono unidos por el doble enlace y los cuatro restos unidos a ellos, aparece en la fig. 135. En el ácido butenodióico los átomos de carbono unidos por doble enlace sólo pueden

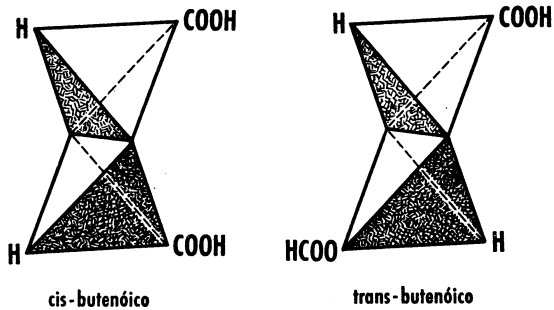


FIG. 135

a — Acido maleico. b — Acido fumárico

girar por la arista que une los dos tetraedros y por ello en el isómero *cis* (al mismo lado) los átomos de H caerán uno sobre otro, en tanto que en el isómero *trans* (al otro lado) nunca podrán superponerse los átomos de hidrógeno.

Los isómeros geométricos se diferencian en sus propiedades físicas y en algunas propiedades químicas.

Isomería óptica. — Existen ciertas sustancias que al ser sometidas a la acción de la luz polarizada (luz que vibra en un solo plano) desvían su plano de polarización, se dice que son ópticamente activas.

Hay cuerpos activos ópticamente que poseen la misma fórmula empírica y al ser examinados con la luz polarizada se advierte la existencia de dos variedades. Una de ellas provoca la desviación del plano de polarización hacia la derecha en tanto que la otra produce una desviación de igual magnitud pero hacia la izquierda.

Ambas clases de cuerpos poseen iguales propiedades físicas y químicas residiendo la única diferencia en su comportamiento ante la luz polarizada; se les llama *isómeros ópticos*.

Asimetría molecular. — La actividad óptica de la materia se puso de manifiesto al estudiar el comportamiento de láminas de cuarzo sometidas a la acción de la luz polarizada. Existen dos variedades de cristales una de las cuales desviaba el plano de polarización de la luz hacia la derecha llamada *dextrógira* y otra producía la desviación hacia la izquierda, es la variedad *levógira.*

La actividad óptica del cuarzo se atribuyó a la forma de sus cristales, en los cuales no existe plano de simetría ni centro de simetría. Y se les llama cristales asimétricos.

Pronto se observó que existían compuestos químicos tales como el ácido láctico, el ácido tartárico, el azúcar, que cuando se hallaban en disolución también eran activos ópticamente y puesto que los cuerpos en disolución se hallan, en general, en estado de división molecular se llegó a la conclusión de que la actividad óptica era una propiedad debida a la molécula del compuesto.

Puede afirmarse que la actividad óptica será una propiedad derivada de la estructura cristalina en unos cuerpos y en otros una propiedad inherente a la molécula del compuesto.

Teoría del carbono asimétrico. — En todos los compuestos químicos que en disolución muestran la actividad óptica se ha comprobado la existencia de un átomo de carbono unido a cuatro sustituyentes distintos llamado carbono *asimétrico.*

Así, en el ácido láctico, el átomo de carbono α se halla unido a cuatro sustituyentes distintos y el compuesto posee isomería óptica y análogamente el 2, butanol, cuyo átomo de carbono 2, también es asimétrico, presenta actividad óptica (fig. 136).

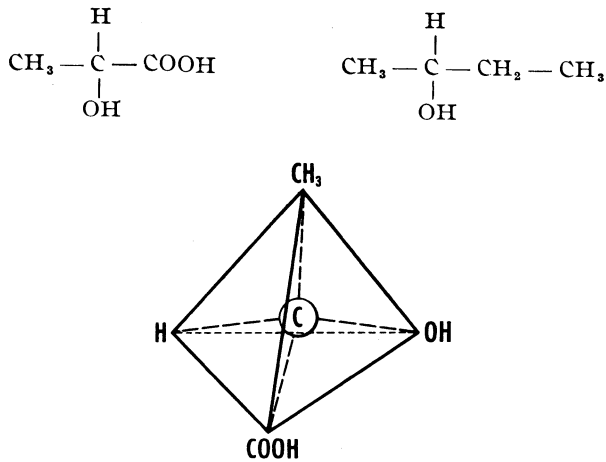


FIG. 136
Atomo de C asimétrico en el ácido láctico

Isómeros ópticos. — La existencia de un átomo de carbono asimétrico en la molécula permitirá representarla con dos configuraciones espaciales opuestas.

Como ya se ha indicado, el átomo de C tiene sus cuatro valencias como si se hallaran dirigidas hacia los vértices de un tetraedro regular. Si el átomo de C asimétrico del ácido láctico se representa por un tetraedro y en sus vértices se sitúan los cuatro radicales sustituyentes, se pueden ordenar de las dos formas siguientes (Fig. 137).

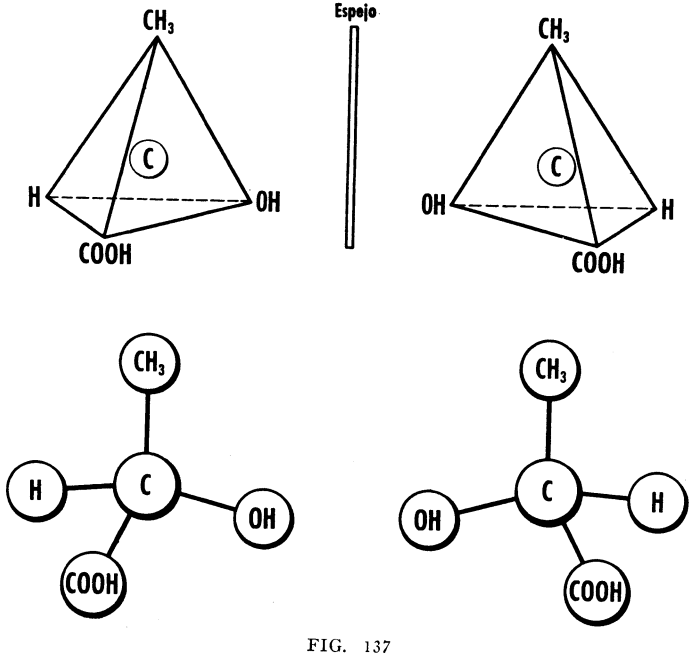


FIG. 137
Isómeros especulares

Se observa que las dos formas representadas son idénticas, pero opuestas, guardan entre sí igual relación que un objeto y su imagen en el espejo.

La fórmula escrita sobre el plano no permitiría apreciar la diferente posición espacial de los sustituyentes.

Puede comprobarse que las formas espaciales son diferentes intentando superponer los modelos (Fig. 138).

Los isómeros ópticos tienen formas espaciales opuestas, es decir, son *enantiomorfos,* llamándoseles también *antípodas ópticos,* por desviar el plano de polarización igual magnitud y signo opuesto. Conservando la analogía con los cristales de cuarzo al isómero que desvía hacia la derecha el plano de polarización se le llama *dextrógiro* y al que lo hace a la izquierda *levógiro.*

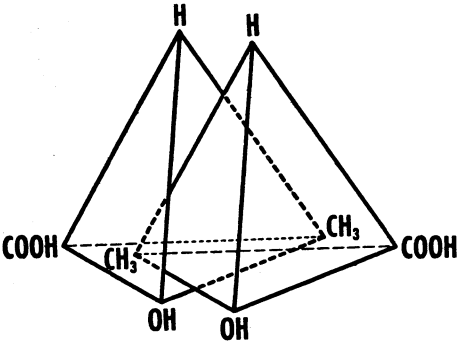


FIG. 138
Los isómeros no son superponibles

Por cada átomo de carbono asimétrico existen 2 isómeros ópticamente activos, el dextro y el levo, las fórmulas escritas indican solamente que si uno es el isómero dextro el otro será el levo, pero no cuál es cada uno.

Usualmente se emplean las fórmulas proyectadas sobre el plano, las fórmulas de proyección del ácido láctico son:

Por convenio se considera que la forma *D* es la que tiene el OH hacia la derecha y la forma *L* en la que se halla hacia la izquierda.

Desdoblamiento de racémicos. — El ácido láctico obtenido en el laboratorio no muestra actividad óptica, sin embargo en su molécula sigue existiendo el átomo de carbono asimétrico responsable de aquélla. Esto es debido a que se han formado cantidades iguales de isómero dextrógiro e isómero levógiro y en la mezcla en dicha proporción de ambos una de las formas anula los efectos producidos por la otra. Igual ocurriría si se mezclasen cantidades iguales de ácido D-láctico y L-láctico.

Las mezclas equimoleculares de isómeros dextro y levo se llaman *mezclas racémicas,* siendo inactivas por compensación.

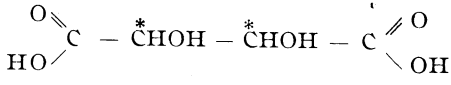
Una mezcla racémica puede separarse en sus isómeros ópticamente activos por diversos métodos. Pasteur consiguió obtener los isómeros activos de la mezcla racémica del ácido tartárico observando los cristales al microscopio y separando unos de otros mediante un pelo finísimo de camello.

Pueden separarse también mediante reacciones enzimáticas; una de las formas es destruida por la acción de un fermento quedando la otra inalterada.

Finalmente, tratando el racémico con un compuesto ópticamente activo,

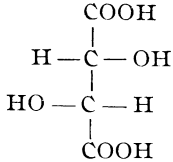
se forman compuestos que conservan la actividad óptica pero no son enantiomorfos y se les llama *diasteroisómeros*, pudiendo separarse por cristalización fraccionada.

Meso-compuestos. — En el ácido tartárico (ac. butanodioldioico) existen dos átomos de carbono asimétricos (*)

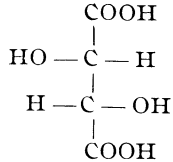


y posee dos formas ópticamente activas, los ácidos d-tartárico y l-tartárico y dos formas inactivas ópticamente, una la forma racémica y otra el ácido *mesotartárico*.

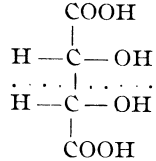
Las fórmulas de proyección del ácido tartárico podrían escribirse de la forma



d-tartárico



l-tartárico

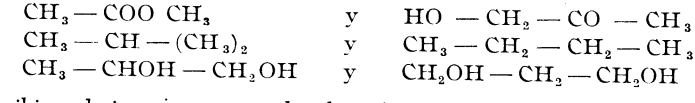


meso-tartárico

Si en la fórmula de proyección del ácido mesotartárico se dobla por la línea de puntos se observa que la mitad de la imagen es simétrica de la otra mitad, luego si uno de los átomos de carbono es dextro el otro es levo, anulando uno la desviación producida por el otro. La forma meso es inactiva por compensación interna y no puede desdoblarse en isómeros ópticamente activos.

Ejercicios

1. ¿Qué tipo de isomería presentan los pares de compuestos siguientes?:



2. Escribir y designar por su nombre los isómeros del C_5H_{10}.
3. Citar ejemplos de formas tautómeras y mesómeras.
4. ¿En qué se diferencian los isómetros ópticos?
5. ¿Cómo se sabe que la actividad óptica es una propiedad molecular?
6. ¿Qué se entiende por asimetría molecular y a qué es debida?
7. ¿Existe algún átomo de carbono asimétrico en los ácidos hidroxibutanodioico y butanodioico?
8. Explicar el concepto de enantiomorfia.
9. ¿Qué son formas D y L? ¿Qué se entiende por dextrógiro y levógiro?
0. ¿Cómo pueden diferenciarse las formas racémicas de las formas meso?

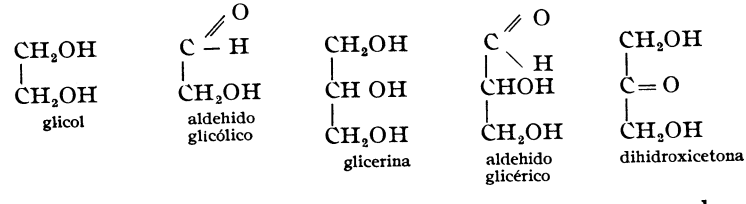
29. HIDRATOS DE CARBONO

Este grupo de sustancias comprende a los azúcares, almidón y celulosa y a algunas sustancias con ellas relacionadas. Son constituyentes importantes de las plantas y junto con las proteínas y las grasas son los componentes fundamentales de la dieta humana. Por otra parte, algunos de los hidratos de carbono encuentran aplicaciones importantes en la industria textil y papelera, fabricación de fibras artificiales y explosivos.

Constitución y definición.– Están constituidos por C, H y O, exclusivamente. El hidrógeno y el oxígeno se hallan en la misma proporción que en el agua, de aquí que se les llame hidratos de carbono. Se caracterizan por poseer varios grupos hidroxilo en su molécula y un grupo aldehido o cetona.

Por tanto son compuestos con función mixta, aldehidos-alcoholes o cetonas-alcoholes, muy relacionados con los polialcoholes.

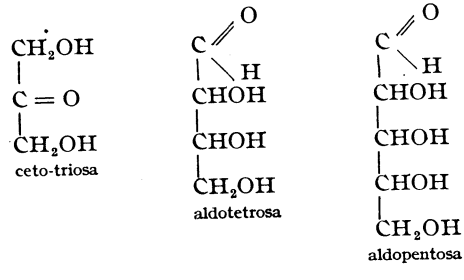
Así del glicol se deriva el aldehido glicólico y de la glicerina el aldehido glicérico y la hidroxicetona. Ambos aldehídos y la cetona son los hidratos de carbono más simples



Como puede observarse el H y el O no se encuentran en la molécula formando agua, por dicha razón el nombre de hidratos de carbono no es correcto pues parece indicar que se trata de una combinación del carbono con el agua. Se conserva esta denominación solamente por tradición. En la actualidad también reciben estos compuestos el nombre de *glúcidos* (glucos = dulce) por el sabor dulce de algunos de ellos.

Clasificación y nomenclatura. – Los hidratos de carbono que poseen la función aldehido en su molécula se llaman *aldosas* y cuando existe un grupo cetona se llaman *cetosas*. El nombre siempre termina en *osa*.

Son triosas, tetrosas, pentosas, hexosas, los compuestos que poseen tres, cuatro, cinco o seis átomos de carbono y de oxígeno. Ejemplo:



Clasificación. — 1) MONOSACÁRIDOS. Son los hidratos de carbono más simples, su molécula no se desdobla en otras menores. Se subdividen en diosas, triosas, tetrosas, pentosas y hexosas. Éstas pueden ser a su vez aldosas y cetosas. Son ejemplos respectivamente, aldehido glicólico, glicerosa, treosa, arabinosa y glucosa.

2) DISACÁRIDOS. Sus moléculas se desdoblan por hidrólisis dando dos moléculas de monosacárido, precisamente hexosas. Ejemplo: sacarosa.

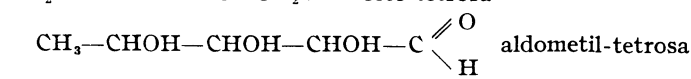
3) TRISACÁRIDOS. Al hidrolizarse dan tres moléculas de monosacárido. Ejemplo: rafinosa.

4) POLISACÁRIDOS. Por hidrólisis dan varias moléculas de monosacáridos: se subdividen en:

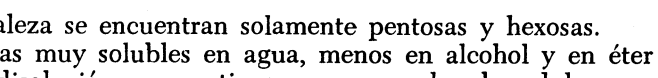
Pentosanas: por hidrólisis dan pentosas. Ejemplo: Arabana.

Hexosanas: por hidrólisis producen moléculas de hexosas. Ejemplo: Almidón y celulosa.

Monosacáridos. — Son sustancias polihidroxiladas que poseen en su cadena un grupo aldehido o cetona. De aquí que puedan ser aldosas o cetosas. Según la longitud de la cadena pueden ser diosas, triosas, tetrosas, etc., siempre que posean también 2, 3, 4, etc., átomos de oxígeno en la cadena.



$$CH_2OH-CHOH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2OH \quad \text{ceto-tetrosa}$$



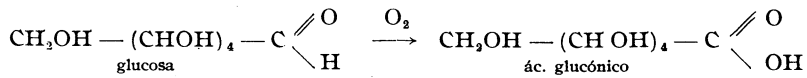
$$CH_3-CHOH-CHOH-CHOH-C\begin{cases}=O\\-H\end{cases} \quad \text{aldometil-tetrosa}$$

En la naturaleza se encuentran solamente pentosas y hexosas.

Son sustancias muy solubles en agua, menos en alcohol y en éter son insolubles. En disolución acuosa tienen, en general, sabor dulce, aunque hay algunas que no lo posean. Por el calor se carbonizan.

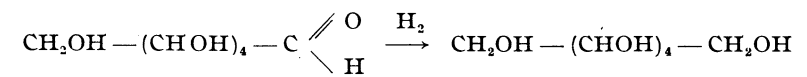
Sus propiedades químicas son las propias de los alcoholes y aldehidos o cetonas.

Las aldosas se oxidan a ácidos de igual número de átomos de carbono y las cetosas dan dos ácidos



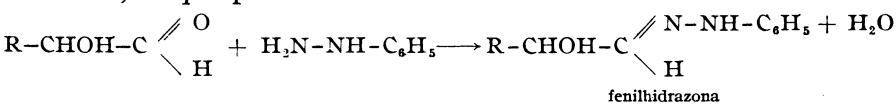
$$\underset{\text{glucosa}}{CH_2OH-(CHOH)_4-C\begin{cases}=O\\-H\end{cases}} \xrightarrow{O_2} \underset{\text{ác. glucónico}}{CH_2OH-(CHOH)_4-C\begin{cases}=O\\-OH\end{cases}}$$

Por reducción dan alcoholes de igual número de átomos de carbono



$$CH_2OH-(CHOH)_4-C\begin{cases}=O\\-H\end{cases} \xrightarrow{H_2} CH_2OH-(CHOH)_4-CH_2OH$$

Reaccionan con fenilhidrazina ($C_6H_5-NH-NH_2$) formando productos cristalinos, lo que permite su identificación.



$$R-CHOH-C\begin{cases}=O\\-H\end{cases} + H_2N-NH-C_6H_5 \longrightarrow \underset{\text{fenilhidrazona}}{R-CHOH-C\begin{cases}=N-NH-C_6H_5\\-H\end{cases}} + H_2O$$

Poseen átomos de carbono asimétricos y por tanto isómeros ópticos.

Glucosa: ($C_6H_{12}O_6$). Es el azúcar de la uva y de la miel.
Es un aldohexosa de fórmula:

$$\overset{6}{CH_2OH}-\overset{5}{CHOH}-\overset{4}{CHOH}-\overset{3}{CHOH}-\overset{2}{CHOH}-\overset{1}{C}\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix}$$

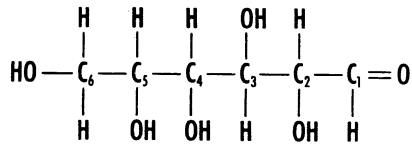
Se obtiene en la hidrólisis del almidón y celulosa. La glucosa cristaliza en cristales incoloros con una molécula de agua ($C_6H_{12}O_6$, H_2O). Si se cristaliza de su disolución alcohólica se obtiene en forma anhidra (Pto. fus. 145° C). Es soluble en agua y alcohol.

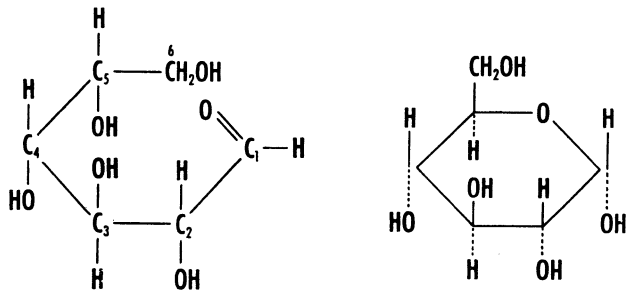
Por el calor se funde, forma una masa pastosa y finalmente se carboniza. También se carboniza con ácido sulfúrico en caliente

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 6\,C + 6\,H_2O$$

Experimenta la fermentación alcohólica. Posee cuatro átomos de carbono asimétricos.

Se le asigna una fórmula cíclica, en la que el grupo carbónilo se abre y se forma una unión semiacetálica con el —OH del C_5— (fig. 139), que es la forma cíclica de la glucosa llamada glucopiranosa, por tener el ciclo del pirano.





a b

FIG. 139
Glucosa. a — Fórmula abierta, b — Fórmula cíclica

La glucosa aparece normalmente en la sangre en cantidades pequeñas. Cuando la transformación de los hidratos de carbono no es correcta, aumenta su cantidad y aparece en la orina (diabetes). Su presencia se reconoce porque con el reactivo de Fehling da precipitado rojo de Cu_2O.

El reactivo de Fehling está constituido por una disolución de SO_4Cu

(7 g de SO_4 Cu, 5 H_2O en 100 g H_2O) y otra disolución constituida de tartrato sódico potásico (sal de Seignette) (45,5 g) y por hidróxido sódico (10 g) en igual cantidad de agua. Al mezclar volúmenes iguales de ambas disoluciones, la disolución toma color azul intenso, se calienta a ebullición y se añade un volumen de orina, se forma precipitado rojo, en caso de existir glucosa.

La fructosa es la exano pentol-ona y también posee fórmula cíclica (fig. 140).

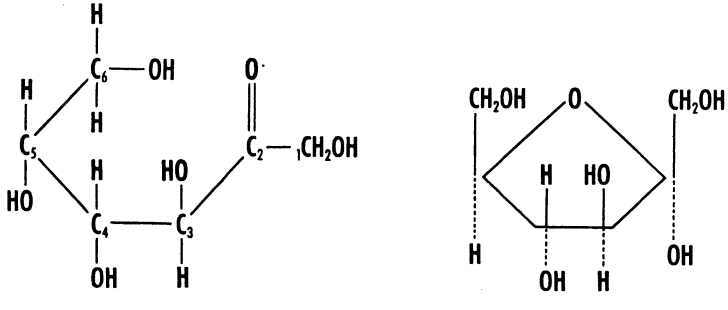


FIG. 140

Fructosa. a — Fórmula abierta, b — Fórmula cíclica

Disacáridos. — Son azúcares más complejos formados por unión de dos moléculas de monosacárido, eliminando una molécula de agua entre ambas. La hidrólisis de un disacárido produce dos moléculas de monosacárido.

$$H_2O + C_{12}H_{22}O_{11} \longrightarrow 2\,C_6H_{12}O_6$$

Los tres disacáridos más importantes son:

Sacarosa = glucosa + fructosa.
Maltosa = glucosa + glucosa.
Lactosa = glucosa + galactosa

Los tres están formados por hexosas.

SACAROSA. — El azúcar de remolacha o de caña se encuentra en los jugos de remolacha o de la caña de azúcar.

En su molécula el resto de glucosa y fructosa se hallan unidos por un átomo de oxígeno (fig. 141).

Es un sólido, blanco, cristalino (Pto. fus. 185° C), soluble en agua y en alcohol. Su disolución acuosa es dextrógira.

Cuando se calienta a 200° C se transforma en una sustancia de color moreno: *caramelo.*

El ácido sulfúrico la carboniza en frío.

Cuando se calienta una disolución de sacarosa en un ácido diluido (SO_4H_2 o ClH) se descompone en glucosa y fructosa. Se observa que se invierte el poder rotatorio de la disolución. La glucosa es dextrógira (+ 53°)

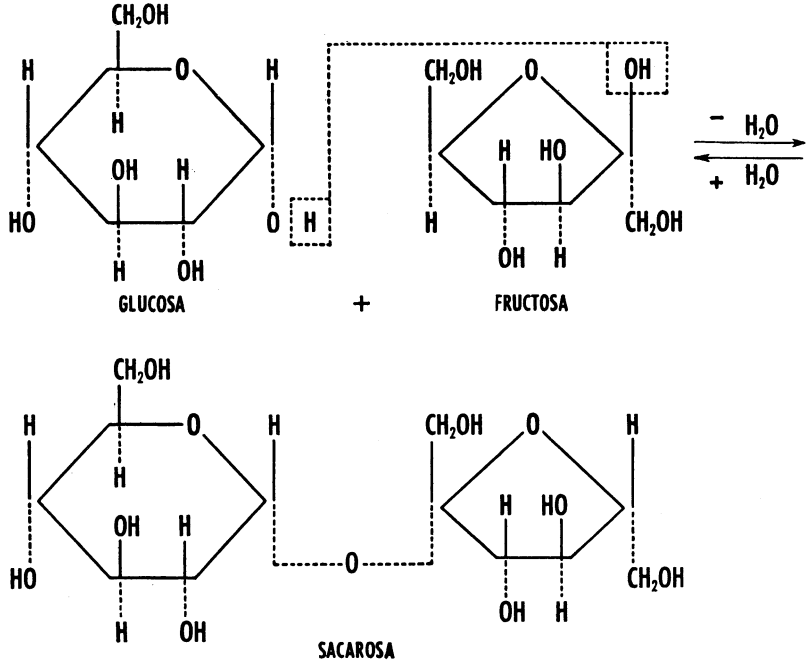


FIG. 141
Formación de un disacárido

y la levulosa levógira (–92,3°), por tanto la disolución obtenida es levógira.

La inversión de la disolución de la sacarosa es catalizada por el enzima *invertasa* o *sacarasa*.

El principal uso de la sacarosa es como edulcorante.

Industria azucarera. Las dos materias primas de las que se obtiene la sacarosa son la caña de azúcar, con un contenido en sacarosa del 28 por 100, y la remolacha azucarera (17 por 100).

La caña de azúcar se emplea en Centroamérica y Cuba y la remolacha en Europa.

El procedimiento de obtención es semejante a partir de cualquiera de los dos materiales. Si se trata de caña de azúcar se prensa y si de remolacha es cortada en rodajas que se tratan con agua caliente. En ambos casos se obtiene una disolución de sacarosa en la que se hallan algunos ácidos orgánicos (oxálico, tartárico y cítrico), albuminoides, gomas, pigmentos.

Se añade lechada de cal a la disolución para neutralizar su acidez y evitar la inversión. Se precipitan los ácidos en forma de sales cálcicas y simultáneamente precipitan los albuminoides y pigmentos coloreados. El exceso de cal se elimina saturando la disolución con anhídrido carbónico. Se filtran los precipitados de CO_3 Ca y la disolución se evapora a vacío

obteniéndose cristales de azúcar moreno, la disolución *(melazas)* contiene todavía bastante azúcar y se destina a obtener alcohol por fermentación.

Para obtener azúcar refinado se disuelve el azúcar moreno y se decolora calentándolo con negro animal o haciendo burbujear anhídrido sulfuroso. Se vuelve a filtrar y se concentra a vacío obteniéndose cristales blancos de azúcar.

Polisacáridos. — Su fórmula general es $(C_6H_{10}O_5)_n$. Se consideran formados por unión de moléculas de pentosas o hexosas con pérdida de moléculas de agua.

Los más importantes son la celulosa; almidón y glucógeno, cuya hidrólisis da moléculas de glucosa.

$$(C_6H_{10}O_5)_n + n\,H_2O \longrightarrow n\,C_6H_{12}O_6$$

El valor de *n* es elevado. Todos tienen un elevado peso molecular.

Difieren de los azúcares sencillos en sus propiedades. No tiene sabor dulce y no son solubles en agua o en todo caso dan disoluciones coloidales.

ALMIDÓN. — Se encuentra en muchos vegetales en forma de granos en las semillas, tubérculos y raíces, constituyendo el material de reserva. Se forma en las hojas de la planta procedente de la función clorofílica.

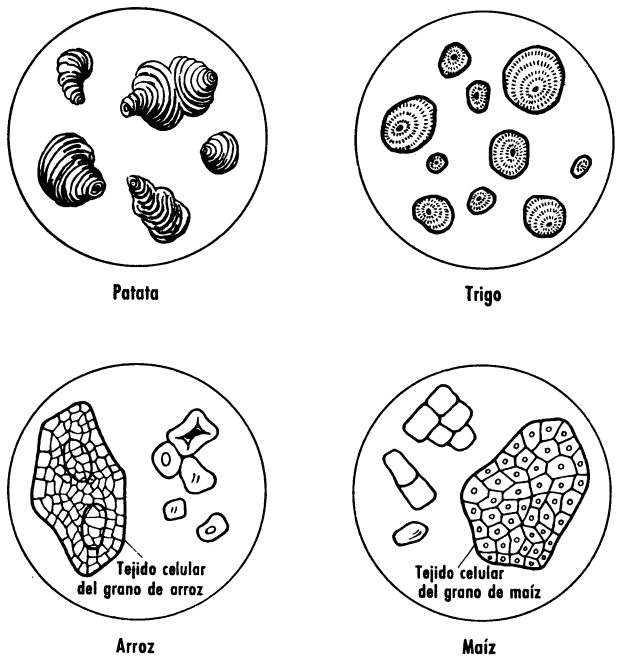


FIG. 142
Granos de almidón

Está constituido por gránulos blancos y aunque la composición del almidón sea la misma la forma de los gramos varían con el origen (fig. 142).

Las materias primas de las que se obtiene el almidón, son la patata, los granos de trigo, maíz y de arroz, principalmente.

Para obtenerlo de la patata se procede a desmenuzar los tubérculos, en forma de raspaduras finas. Se suspenden en agua fría formando una especie de pulpa o papilla espesa la cual se hace atravesar por tamices finos en los que quedan retenidos los restos celulares, mientras que los granos de almidón atraviesan las mallas del tamiz sedimentándose posteriormente, cuando se deja en reposo la suspensión.

Los granos de almidón se desecan calentándolos a temperatura baja.

Cuando los granos de almidón se calientan con agua a 60-70° C se forma una suspensión fina, que se llama *engrudo de almidón,* en cuya forma se colorea de azul con el yodo en frío. Si se calienta la disolución desaparece la coloración, que vuelve a recuperarse por enfriamiento.

Además de su empleo en la industria de la alimentación, encuentra aplicación el almidón en la industria textil como apresto en los tejidos.

Hidrólisis del almidón. — La molécula de almidón puede escindirse en estructuras moleculares más simples, pudiendo producir en último término hexosas.

La degradación de la molécula de almidón se logra por hidrólisis, hirviendo la sustancia con disoluciones diluidas de ácidos y también mediante hidrólisis provocadas por ciertos enzimas.

Si se mantiene el almidón en una disolución fría de ácido clorhídrico diluido se transforma en *almidón soluble.* El material es un primer producto de degradación. Cuando el almidón se trata con agua caliente se separa en dos fracciones la *Amilosa,* soluble, que constituye un 10 a 20 por 100, y la *amilopectina,* que es insoluble, constituyendo de 80 a 90 por 100.

El enzima *amilasa,* que es segregado por el páncreas y también se halla en la saliva, degrada el almidón hasta maltosa.

La hidrólisis total del almidón, provocada por los ácidos, da como producto final la glucosa. La operación se lleva a cabo calentando el almidón en autoclave (a presión), con la disolución de ácidos. Constituye un método de obtención de glucosa.

Se considera por tanto que el almidón está formado por unidades de maltosa, las cuales, a su vez, están constituidas por moléculas de glucosa.

El almidón no reduce al licor de Fehling y por ello se admite que los grupos aldehidos de la glucosa no se hallan libres.

Glucógeno — Constituye la sustancia de reserva almacenada en el hígado de los mamíferos. Procede de la condensación de las moléculas de glucosa procedentes de la digestión de los hidratos de carbono. El exceso de azúcar se almacena en forma de glucógeno también llamado "almidón animal". Cuando disminuye la aportación de azúcar al organismo, expe-

rimenta hidrólisis y se transforma en glucosa que se degrada hasta anhídrido carbónico.

CELULOSA. — Es el polisacárido que constituye el tejido de sostén de las plantas. La mitad de la materia que forma las paredes de las células vegetales es celulosa. Se encuentra asociada con otras sustancias que no son azúcares.

El algodón es celulosa casi pura, es la materia prima para su empleo como fibra textil. De la madera se obtiene la celulosa destinada a la obtención del papel.

La composición de la celulosa es análoga a la del almidón, es también una hexosana, cuya hidrólisis completa produce glucosa. La fórmula empírica es $(C_6H_{10}O_5)_n$, variando n creyéndose en la actualidad que el valor mínimo de $n = 200$, es decir que las cadenas de celulosa se hallan formadas por 200 moléculas de glucosa.

Las determinaciones del peso molecular dan valores que oscilan entre 300.000 y 500.000, lo que indica que se hallan asociadas varias cadenas de celulosa. Tiene estructura cristalina constituyendo fibras alargadas.

Su estructura es (fig. 143).

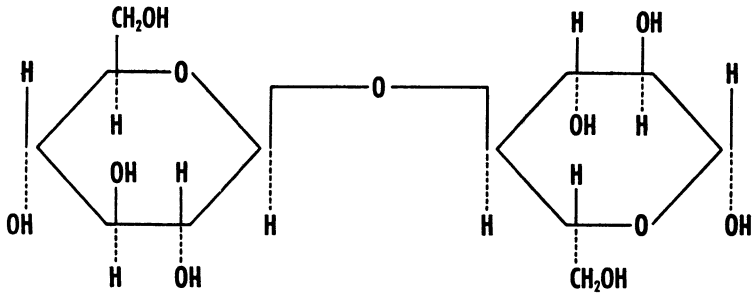


FIG. 143
Celulosa

Es un sólido blanco insoluble en agua, sin embargo, se hincha cuando se sumerge en ella.

La hidrólisis de la celulosa es mucho más difícil que la del almidón. El hombre y otros mamíferos no pueden hidrolizarla en la digestión para transformarla en glucosa, por carecer de los enzimas necesarios para catalizar la hidrólisis. Algunos rumiantes (vacas, cabras) pueden consumir celulosa y verificar su hidrólisis mediante enzimas producidos por ciertos microorganismos, hongos y bacterias.

La hidrólisis, completa sólo se logra tratándola con ácidos concentrados (sulfúrico o clorhídrico).

La resistencia a la hidrólisis permite el empleo de la celulosa en la fabricación de telas y pulpa de madera.

Industrias derivadas de la celulosa. — La celulosa es uno de los materiales más ampliamente utilizados, las dos industrias que consumen mayor cantidad son la textil y la papelera.

En principio la industria textil consume algodón que es prácticamente celulosa pura; modernamente se ha desarrollado la fabricación de fibras celulósicas artificiales que utilizan la celulosa de madera transformándola en fibras susceptibles de hilarse.

Obtención de celulosa. — La madera u otros materiales ricos en celulosa tales como el esparto, yute, paja de trigo o cereales, se trocean convenientemente hasta transformarlos en una pasta o pulpa de madera. Contiene impurezas, principalmente lignina, sustancia gomosa que es preciso eliminar.

Se siguen dos procedimientos. Puede tratarse la suspensión con una lejía de hidróxido sódico y bisulfito sódico durante algunas horas o bien la pulpa de madera se trata con una lejía de bisulfito cálcico. En ambos casos la madera o la materia celulósica queda completamente desmenuzada y las impurezas quedan disueltas. Se obtiene una papilla oscura que se blanquea mediante cloro, según cual sea el uso a que se destina. Puede desecarse obteniéndose planchas de celulosa que se destinan a la obtención de papel o fibras artificiales.

Industria del papel. — La pasta de papel finamente dividida se agita con agua formando una papilla espesa. Las fibras se orientan entrecruzándose, originando la estructura típica del papel.

A la papilla de celulosa se le añaden materiales aptos para dar cuerpo, tales como el sulfato bárico, arcilla o talco, reciben el nombre de *carga*, que rellenan los poros y le hacen apto para ser satinado. La adición de colas o resinas impide que la tinta se corra por capilaridad.

Se añaden también colorantes para dotarle de la coloración deseada. La pasta de papel en suspensión se extiende después en superficies a modo de tamices finísimos a través de las cuales puede hacer el vacío lográndose la deshidratación del papel. La circulación se logra por el movimiento que imprimen a la cinta los rodillos colocados al final del recorrido.

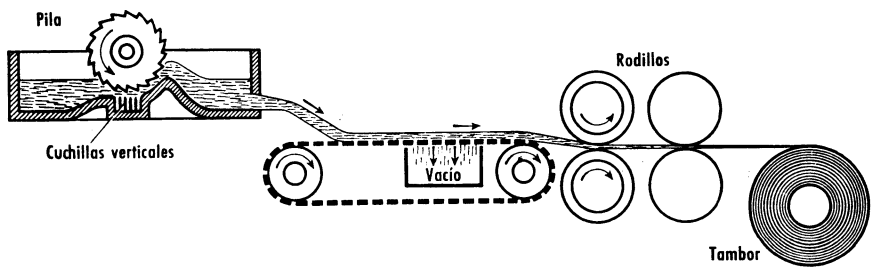


FIG. 144
Industria del papel

La cinta de papel pasa primeramente por unos rodillos entre los cuales se prensa y a través de otros, calentados por vapor, entre los que se deseca. (En la fig. 144 se observa la circulación de la cinta del papel.)

Seda artificial y acetato de celulosa. — A partir de los derivados de celulosa disuelta se puede obtener fibras, cuando las disoluciones pasan por una hilera de agujeros muy finos (capilares) hallándose ésta sumergida en un baño que provoque la coagulación de los hilos.

El procedimiento más empleado consiste en tratar la celulosa con NaOH formándose un producto llamado álcali-celulosa, la cual con sulfuro de carbono da xantogenato de celulosa, producto de consistencia muy viscosa. Éste es expulsado por la hilera a un baño ácido en donde se coagula dando la fibra conocida como seda viscosa (fig. 145).

Pueden resumirse las reacciones:

$$C_6H_7O_2(OH)_3 \xrightarrow{NaOH} C_6H_7O_2(ONa)_3 \xrightarrow{S_2C} C_6H_7O_2(ONa)(O-C(=S)-SNa)(OH) \xrightarrow{SO_4H_2}$$

celulosa — alcalicelulosa — xantogenato de celulosa

$$C_6H_7O_2(OH)_3$$

celulosa

Tiene aspecto blanco, brillante, sedoso al tacto, a pesar de que se llama seda artificial no tiene ninguna semejanza con la seda natural formada por moléculas protéicas.

Pueden diferenciarse las fibras de seda de las de rayón o viscosa, en que las primeras por combustión dejan una bolita en el extremo de la fibra

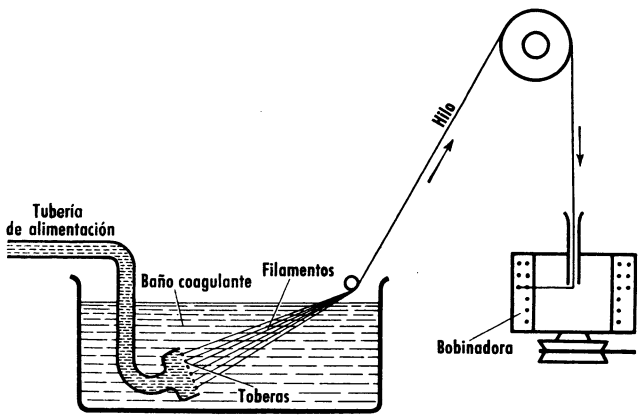


FIG. 145
Fibras artificiales

que arde y al arder las segundas se percibe olor a papel quemado (empireumático). Estas últimas son solubles en el reactivo de Schweitzer (hidróxido cúprico disuelto en amoníaco) mientras que la seda natural es insoluble en estas condiciones.

Otro derivado de la celulosa, aplicable como fibra textil, es el obtenido al disolver aquélla con ácido acético en presencia de agentes deshidratantes (SO_4H_2 o Cl_2Zn). El acetato de celulosa obtenido disuelto en acetona y alcohol se hace fluir a presión por una hilera sometiéndose a la acción de aire caliente 50-60° C y con ello se forman hilos, que no precisan de ulterior tratamiento. El acetato de celulosa recibe el nombre de *rayón*, posee un peso específico de 1,3, muy semejante al de la seda natural (1,36).

Nitrato de celulosa o nitrocelulosa. — Tratando el algodón con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico puede llegar a obtenerse trinitrato de celulosa o algodón pólvora

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n\,NO_3H \xrightarrow{SO_4H_2} [C_6H_7O_2(NO_3)_3]_n + 3n\,H_2O$$

El grado de nitración depende de la temperatura y de la concentración de la mezcla sulfonítrica empleada. El material es inflamable y se utiliza como explosivo. Conserva el mismo aspecto que el algodón.

Si el grado de nitración de la celulosa es menor que en el caso anterior se obtiene el producto llamado *piroxilina*, el cual es soluble en la mezcla alcohol-éter dando disoluciones de colodión. Las disoluciones pueden hilarse, pero dada la inflamabilidad del material debe desnitrarse, el material no se ha aplicado industrialmente en gran escala.

Celuloides y lacas celulósicas. — Se emplea la piroxilina para la obtención de plásticos.

Ella sola no es susceptible de moldeo, si se incorpora alcanfor y etanol al material se obtiene una masa moldeable en caliente a 100° C y a presión. Se pueden obtener varillas, tubos y planchas por extrusión.

El material es soluble en acetona, lo cual permite soldarlo, por ejemplo para obtener cilindros se mojan los bordes de la plancha en acetona y comprimiéndolos fuertemente quedan unidos.

Pueden incorporarse colorantes, o sustancias que le den el aspecto de marfil, concha de tortuga o cuerno.

Con la celulosa poco nitrada, que ha sufrido cierto grado de despolimerización, pueden obtenerse disoluciones en butanol y éter en las que se suspende un pigmento y que se emplea como lacas celulósicas para la pintura de superficies metálicas y carrocerías de automóviles.

Ejercicios

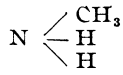
1. ¿Por qué elementos se hallan formados los hidratos de carbono? ¿Cuáles son sus características principales?
2. Escríbanse las fórmulas de una aldosa y una cetosa.

3. ¿Qué son monosacáridos y polisacáridos? Cítense ejemplos.
4. Escríbanse las fórmulas abierta y cíclica de la glucosa.
5. ¿Cuál es el azúcar isómero de la glucosa? Represéntense sus fórmulas.
6. ¿En qué consiste y cómo se produce la inversión de la sacarosa?
7. Descríbase sucintamente el fundamento de la obtención de sacarosa a partir de la remolacha.
8. ¿Por qué las disoluciones de glucosa reducen al licor de Fehling y no lo hacen las de sacarosa?
9. ¿Qué productos se obtienen en la hidrólisis del almidón?
10. Establecer las posibles analogías y diferencias entre el almidón y la celulosa.
11. ¿Cómo se obtienen planchas de celulosa?
12. ¿Qué es el papel?
13. ¿Qué relación existe entre la seda natural, la seda viscosa y el rayón?
14. ¿Cómo puede obtenerse algodón pólvora?
15. ¿Cómo se transforma la nitrocelulosa en celuloide?
16. Escríbase la fórmula del trinitrato de celulosa.

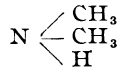
30. FUNCIONES NITROGENADAS

Aminas. — Las aminas son compuestos derivados del amoníaco por sustitución de los hidrógenos de su molécula por radicales de hidrocarburo, alifáticos o aromáticos.

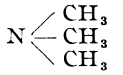
Existen tres tipos:



metil amina
amina primaria



dimetilamina
amina secundaria

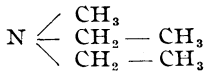


trimetilamina
amina terciaria.

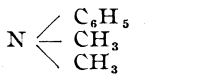
según se hayan sustituido uno, dos o tres hidrógenos.

El nombre se forma con el de los radicales sustituyentes y la terminación *amina*. Si alguno de ellos se repite se emplean los prefijos di o tri.

Cuando todos los radicales unidos al amoníaco son iguales la amina es *simple;* si son diferentes se forman aminas *mixtas*

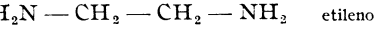


dietil-metil-amina



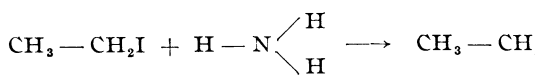
fenil-dimetil-amina

Cuando sólo hay un grupo $-NH_2$ en la cadena son monoaminas, si hay varios, poliaminas. La más sencilla.



etileno diamina

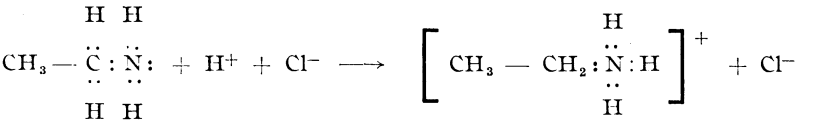
Obtención. — Mediante la reacción de un ioduro de alkilo con amoníaco



Por reducción de un nítrilo con hidrógeno.

$$CH_3 - CH_2 - C \equiv N + 2\,H_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - NH_2$$

Propiedades. — Las aminas son básicas, a semejanza del amoníaco del que derivan. Es decir en disolución tienden a captar protones de los ácidos o del agua, que comparten el par electrónico libre del nitrógeno:



$$CH_3 - CH_2NH_2 + ClH \longrightarrow CH_3 - CH_2NH_3\,Cl$$

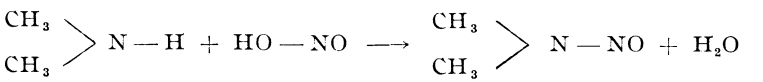
Se forman sales de amina que son sólidas y solubles en agua a diferencia de las aminas puras; las sales formadas con el ácido clorhídrido reciben el nombre de *clorhidratos.*

Las aminas primarias, secundarias y terciarias se diferencian entre sí por sus reacciones con el ácido nitroso.

Las aminas primarias tratadas con ácido nitroso se transforman en alcoholes, con formación de agua y desprendimiento de gas nitrógeno:

$$CH_3 - NH_2 + O = N - OH \longrightarrow CH_3 - OH + H_2O + N_2$$

Las aminas secundarias forman, en iguales condiciones, nitroso derivados



Las aminas terciarias no reaccionan con el ácido nitroso.

Se aplican principalmente a la obtención de productos farmacéuticos, detergentes, etc.

Anilina. — La primera de las aminas aromáticas es la fenilamina o anilina: $C_6H_5 - N\,H_2$.

Se obtiene industrialmente por reducción del nitrobenceno con ácido sulfúrico diluido y hierro.

Las reacciones son las siguientes:

$$6\,SO_4H_2 + 6\,Fe \longrightarrow 6\,SO_4Fe + 6\,H_2$$
$$2\,C_6H_5NO_2 + 6\,H_2 \longrightarrow 2\,C_6H_5 - NH_2 + 4\,H_2O$$
$$2\,C_6H_5NH_2 + SO_4H_2 \longrightarrow (C_6H_5NH_3)_2SO_4$$

La reacción en resumen es

$$7\,SO_4H_2 + 2\,C_6H_5NO_2 + 6\,Fe \longrightarrow 4\,H_2O + [C_6H_5NH_3]_2SO_4 + 6\,SO_4Fe$$

La amina se libera añadiendo NaOH concentrado, que, por ser base más fuerte, desplaza a la anilina de la sal formada:

$$[C_6H_5NH_3]_2SO_4 + 2\,NaOH \longrightarrow SO_4Na_2 + 2\,C_6H_5NH_2 + 2\,H_2O$$

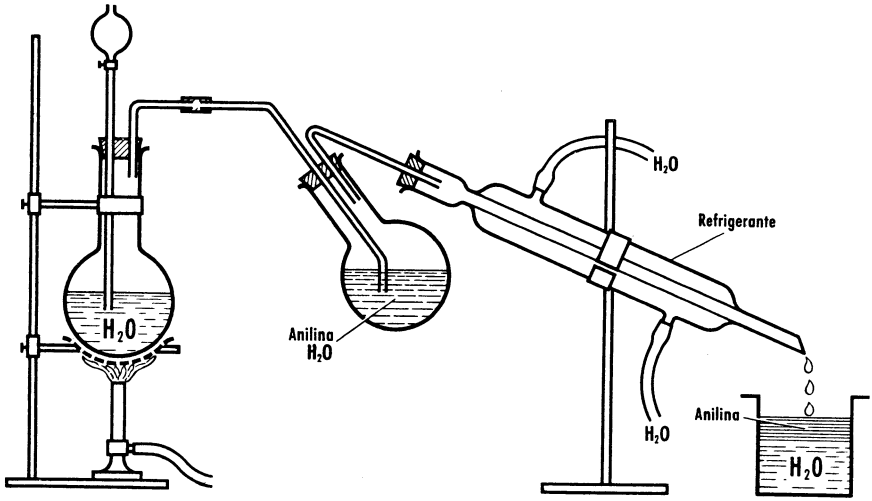


FIG. 146
Destilación de anilina en corriente de vapor

La amina queda en forma de aceite que es arrastrado destilando en corriente de vapor (fig. 146).

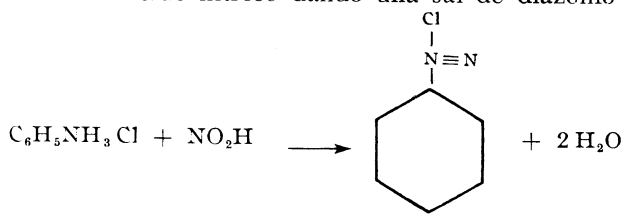
Propiedades físicas. — Es un líquido aceitoso (aceite de anilina), incoloro cuando está puro pero pardea rápidamente al aire. Pto. eb. 184,4° C. Los vapores son tóxicos. Es insoluble en agua y soluble en disolventes orgánicos.

Propiedades químicas. — Por su carácter básico se combina con los ácidos dando sales de anilina que son sólidas y muy solubles en agua. La formada con el ácido clorhídrico se llama clorhidrato de anilina.

$$C_6H_5NH_2 + ClH \longrightarrow [C_6H_5NH_3]Cl$$

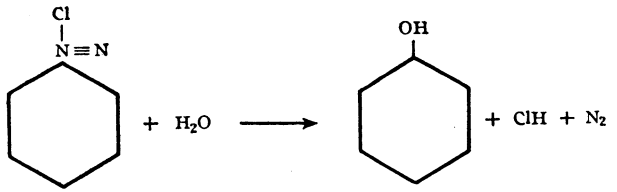
Tratada la anilina con dicromato potásico y ácido sulfúrico forma *negro de anilina.*

Reacciona con el ácido nitroso dando una sal de diazonio

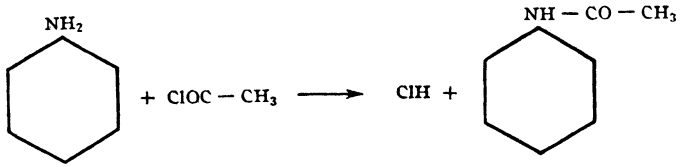


cloruro de benceno diazonio

que se descompone por acción del calor, produciendo fenol



Con el cloruro de acetilo forma *acetanilida* o antifebrina

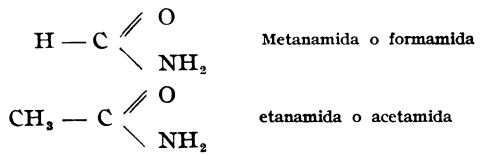


Son importantes los colorantes derivados de la anilina.

Amidas. — Las amidas son funciones derivadas de los ácidos, provienen de la sustitución del OH — del grupo carboxilo por $-NH_2$

amida

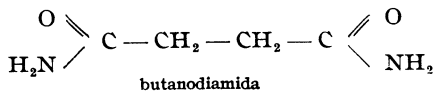
El nombre se forma sustituyendo la terminación *oico* por la de *amida*



Metanamida o formamida

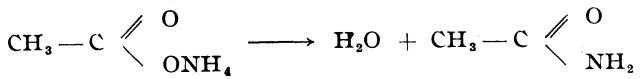
etanamida o acetamida

De los ácidos dicarboxílicos se derivan las diamidas

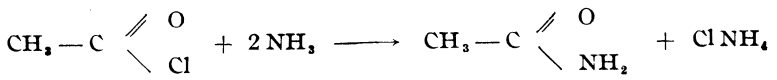


butanodiamida

Obtención. — Se puede formar en la deshidratación de las sales amónicas de los ácidos orgánicos, bien por acción del calor o de algún deshidratante



Los cloruros de ácido tratados con amoníaco gaseoso se convierten en amidas



Propiedades. — Son sólidos, cristalinos, blancos y relativamente solubles en agua. Por hidrólisis en medio ácido dan ácidos:

$$CH_3-C\begin{matrix}/\!/ O \\ \backslash NH_2\end{matrix} + H_2O + ClH \longrightarrow CH_3-C\begin{matrix}/\!/ O \\ \backslash OH\end{matrix} + ClNH_4$$

Por deshidratación completa se transforman en nítrilos

$$CH_3-C\begin{matrix}/\!/ O \\ \backslash NH_2\end{matrix} \longrightarrow CH_3-C\equiv N + H_2O$$

Las amidas con ácido nitroso se transforman en ácido y desprenden nitrógeno

$$CH_3-C\begin{matrix}/\!/ O \\ \backslash NH_2\end{matrix} + NO_2H \longrightarrow CH_3-C\begin{matrix}/\!/ O \\ \backslash OH\end{matrix} + N_2 + H_2O$$

Urea CO $(NH_2)_2$. — Es la diamida del ac. carbónico. Aparece disuelta en la orina de los mamíferos como producto de degradación.

En la actualidad se consume gran cantidad de urea y se obtiene a partir de amoníaco líquido y gas carbónico a elevada presión

$$2\,NH_3 + CO_2 \longrightarrow O=C\begin{matrix}/ NH_2 \\ \backslash NH_2\end{matrix} + H_2O$$

Es sólido, blanco cristalino y muy soluble en agua. Por calefacción suave se condensa, pierde amoníaco y forma *biuret.*

$$H_2N-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2 + H-\overset{\overset{H}{|}}{N}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2 \longrightarrow H_2N-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\underset{\text{biuret}}{NH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2 + NH_3$$

que con disolución alcalina de SO_4Cu da color violeta.

Por hidrólisis libera amoníaco

$$CO\,(NH_2)_2 + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2\,NH_3$$

la reacción hidrolítica es catalizada por el enzina *ureasa,* de ahí el olor a amoníaco que se percibe en los urinarios y el empleo que de la materia orgánica y aun de la misma urea se hace como abono. Si se trata con hipobromito sódico se desprende nitrógeno.

$$CO\,(NH_2)_2 + 3\,BrONa \longrightarrow 3\,BrNa + CO_2 + N_2 + 2\,H_2O$$

Condensada con formol da origen a materiales plásticos. La reacción fundamental es:

$$H_2N-CO-NH_2 + \overset{\overset{O}{\|}}{C}\begin{matrix}/ \backslash \\ H \quad H\end{matrix} + H_2N-CO-NH_2 \longrightarrow H_2N-CO-NH-CH_2-NH-CO-NH_2 + H_2O$$

Los plásticos de urea tienen múltiples aplicaciones por ser rígidos, duros, ligeros y aislantes, se utilizan en instalaciones eléctricas, fabricación de cajas para aparatos de radio y otros objetos.

Nitrilos. — Los nitrilos poseen el grupo funcional — C≡N. Su nombre se establece con el del hidrocarburo de igual número de átomos de carbono y la terminación *nitrilo*

$$H - C \equiv N \text{ metano nitrilo o ácido cianhídrico}$$
$$CH_3 - C \equiv N \text{ etano nitrilo}$$

El grupo nitrilo puede hallarse en dos formas isómeras

$$\underset{\text{nitrilo}}{R - C \equiv N} \rightleftarrows \underset{\text{isonitrilo}}{R - N = C}$$

Ambas formas se hallan en equilibrio el cual puede desplazarse en los dos sentidos. Son formas *tautómeras*, separables por métodos químicos, diferenciándose en su grupo funcional.

Obtención. — Al reaccionar derivados halogenados y cianuro sódico o potásico se forman nitrilos

$$CH_3 - CH_2I + CNK \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CN + IK$$

Esta reacción permite aumentar la longitud de la cadena carbonada siendo a la vez el paso intermedio para la obtención de amidas y de ácidos grasos. De los nitrilos también se pueden obtener aminas primarias por reducción y de éstas alcoholes. Esta síntesis de los nitrilos constituye, por tanto, un paso intermedio muy utilizado para la obtención de otros cuerpos.

Recuérdese que se ha estudiado ya la formación de un nitrilo por calefacción de una amida y también por adición de HCN a un aldehído o cetona.

Los isonitrilos se obtienen en la reacción entre un derivado monohalogenado y CNAg

$$CH_3 - CH_2I + CNAg \longrightarrow CH_3 - CH_2 - N = C + I\,Ag$$

Propiedades. — Son líquidos, incoloros, insolubles en agua, solubles en disolventes orgánicos y de olor etéreo. Muy tóxicos.

Por hidrólisis parcial dan amidas

$$CH_3 - C \equiv N + H_2O \longrightarrow CH_3 - C \begin{cases} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{cases}$$

Si la hidrólisis es completa forman ácidos

$$CH_3 - C \equiv N + 2\,H_2O + ClH \longrightarrow CH_3 - C \begin{cases} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown OH \end{cases} + ClNH_4$$

Por reducción dan aminas

$$CH_3 - C \equiv N + 2\,H_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - NH_2$$

Ácido cianhídrico. — No se encuentra libre sino combinado con los azúcares, en forma de glucósido, en las almendras amargas.

Se obtiene a partir de sus sales, los cianuros, tratadas con un ácido más fuerte

$$SO_4H_2 + 2\,CNNa \longrightarrow SO_4Na_2 + 2\,CNH\uparrow$$

Es líquido, a temperatura ambiente, Pto. eb. 25° C y solidifica a −13° C. Muy poco soluble en agua, más en disolventes orgánicos.

En disolución acuosa se comporta como ácido débil

$$CNH + H_2O \rightleftharpoons CN^- + H_3O^+$$

Por dicha razón las disoluciones de sus sales alcalinas se hallan hidrolizadas y su pH es básico.

Posee carácter reductor, siendo oxidado a cianógeno $(CN)_2$. Es muy venenoso.

Los cianuros de metales pesados, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+} se utilizan como baños electrolíticos para el zincado, niquelado, etc.

Ejercicios

1. Escríbanse las fórmulas de una amina primaria, secundaria simple,terciaria mixta, de una poliamina y de una diamina.
2. Formúlese la reacción entre el bromuro de isopropilo y el amoníaco.
3. ¿Qué producto se forma al reaccionar la dimetilamina y el ácido clorhídrico?
4. Escribir las reacciones que tienen lugar entre la etilenodiamina y el ácido nitroso y la dietilamina y el ácido nitroso.
5. ¿Qué ocurrirá al reaccionar el o-nitrotolueno con ácido clorhídrico y hierro?
6. Escribir una reacción de obtención de amidas y otra de obtención de nitrilos.
7. ¿Qué le ocurre a la urea cuando se calienta su disolución acuosa? ¿Y si se añade hipobromito sódico a la disolución?
8. Formular la reacción entre el 1,2-diyodoetano y el cianuro potásico y el compuesto que se forme hágase reaccionar con agua.
9. ¿Qué volumen de ácido clorhídrico 1/10 N neutraliza a 10 g de dietilamina?
10. 0,31 g de una monoamina alifática consumen 50 cm^3 de ácido sulfúrico 0,2 N. ¿Cuál es la fórmula de la monoamina?

31. PROTEÍNAS

Introducción. — Son un grupo de sustancias muy complejas, absolutamente imprescindibles en la dieta de los animales, que las precisan para cubrir sus necesidades en nitrógeno.

Constitución de las proteínas. — Los elementos constituyentes son C, H, O, N, S, P y en algunos casos pueden existir pequeñas proporciones de otros elementos tal como metales.

El contenido en nitrógeno, que es el elemento característico, oscila en las diversas proteínas entre 12 y 19 por 100.

La hidrólisis de las moléculas proteicas ha permitido conocer algo sobre su composición. El más sencillo de los productos obtenidos es el aminoácido *glicocola* o *glicina* de fórmula.

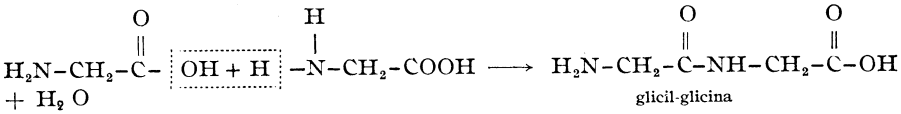
$$H_2N - CH_2 - COOH$$

ácido α-amino acético o glicocola.

En los productos de hidrólisis de las proteínas se han hallado hasta 25 aminoácidos distintos, si bien no todos figuran en todas las proteínas ni tampoco se hallan en igual proporción.

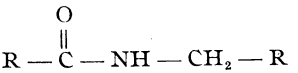
El que se obtengan siempre α-aminoácidos en los procesos hidrolíticos de las proteínas ha permitido establecer que sus moléculas son cadenas largas formadas por α-aminoácidos unidos entre sí.

Dos moléculas de un α-aminoácido o de α-aminoácidos diferentes se unen mediante la reacción.



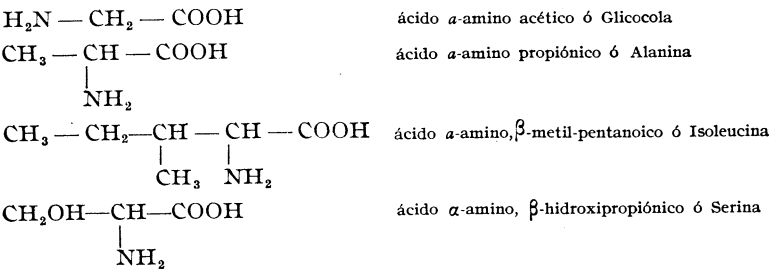
formándose un producto de condensación, un dipéptido. Como puede observarse podrían realizarse nuevas uniones por los grupos $-NH_2$ y $-COOH$ dando lugar a cadenas de mayor longitud, tripéptidos, tetrapéptidos, polipépitdos.

La unión



es el enlace peptídico, característico de las moléculas proteicas.

A continuación aparecen algunos aminoácidos que intervienen en la composición de las proteínas



Clasificación de las proteínas. — Para reconocerlas y estudiar las propiedades de las proteínas deben separarse de los otros componentes de las células o fluidos biológicos en que se encuentran disueltas. Por ello su clasificación se basa en la diferencia de solubilidad en agua o disoluciones salinas.

Aunque la clasificación no es completa se han establecido dos grandes grupos. *Proteínas simples* y *Proteínas conjugadas.*

Proteínas simples. — Se incluyen en el grupo, todas aquéllas que dan como únicos productos de hidrólisis aminoácidos. No quiere decir en modo alguno que su estructura sea más sencilla.

Dentro de este grupo se reconocen las siguientes clases:

Albúminas: Proteínas solubles en agua y en disoluciones salinas diluidas, coagulables por la acción del calor. Forman la mayor parte del protoplasma celular. Ejemplo: ovoalbúmina.

Globulinas: Insolubles en agua y poco solubles en disoluciones salinas diluidas. Ejemplo: el fibrinógeno de la sangre.

Prolaminas: Son solubles en agua, pero se disuelven en álcalis y ácidos diluidos y en disolución alcohólica del 70-80 por 100. Son de origen vegetal. Ejemplo: la zeina del maíz.

Glutelinas: Insolubles en agua, pero solubles en ácidos y álcalis diluidos. Son también de origen vegetal. Ejemplo: la glutenina del trigo.

Escleroproteínas: Son proteínas insolubles que poseen estructura fibrosa constituyendo los elementos de sostén del soporte de los organismos. Ejemplo: el colágeno de los huesos y cartílagos; las queratinas de las pezuñas.

Histonas: Solubles en agua y ácidos diluidos, pero precipitan por acción de los álcalis o de otras proteínas. Son coagulables por el calor. Poseen carácter básico. Ejemplo: la globina de la hemoglobina.

Protaminas: Se disuelven en agua y en ácido diluido precipitando a otras proteínas. No son coagulables por el calor. Ejemplo: la clupeína de la sardina y la salmina del salmón.

Proteínas conjugadas. — Se distinguen en su molécula dos fracciones. Una que está formada exclusivamente por aminoácidos enlazados para dar polipéptidos, de modo análogo a las proteínas sencillas, y la otra porción formada por otras agrupaciones atómicas, de naturaleza no proteica, que reciben el nombre general de *grupo prostético.*

La hidrólisis de la molécula de las proteínas conjugadas produce en primer término dos porciones, de un lado el grupo prostético y de otro los péptidos o aminoácidos producto de la escisión del resto proteico.

La clasificación se establece teniendo en cuenta la naturaleza del grupo prostético. Se conocen cinco grupos.

Nucleoproteínas: El grupo prostético es un ácido nucleico o un nucleótido y la proteína es una histona. Ejemplo: los virus.

Glucoproteínas: Actúa como grupo prostético un polisacárido. Ejemplo: el ovomucoide.

Fosfoproteínas: Son ésteres del ácido fosfórico y una proteína sencilla. Ejemplo: la caseína de la leche.

Cromoproteínas: Están formadas por histonas o globulinas con un grupo prostético coloreado. Ejemplo: la hemoglobina.

Lipoproteinas: Son compuestos de las proteínas con fosfolipoides (lipoide = grasa). Ejemplo: la lecitovitelina de la yema de huevo.

Propiedades generales. — Son sustancias sólidas que pueden cristalizar, si bien en muchos casos los cristales obtenidos pueden contener diversas proteínas, son cristales mixtos.

El peso molecular de las proteínas es en general muy elevado, así para la hemoglobina de la sangre es de 67.000 y para la proteína de la clara de huevo 34.000, ambos determinados por presión osmótica, y para la edestina 310.000.

Los pesos moleculares tan elevados indican que el tamaño de las moléculas proteicas es grande, son macromoléculas, por ello dan siempre disoluciones coloidales.

Las moléculas de las proteínas pueden asociarse en disolución formando polímeros de mayor o menor tamaño según la dilución, produciendo el efecto de Tyndall al ser atravesadas las disoluciones por la luz.

Las disoluciones proteicas se coagulan por la acción del calor o por adición de disoluciones de electrólitos, tales como sulfato amónico, sulfato magnésico, cloruro sódico, etc. De este modo se logra separarlas de sus disoluciones.

Las proteínas pueden tener carácter ácido y básico debido a los aminoácidos que poseen. Si se considera la glicocola, podrá reaccionar con un ácido comportándose como una base

$$NH_2 — CH_2 — COOH + ClH \longrightarrow {}^{+}H_3N — CH_2 — COOH + Cl^-$$

y con una base como si fuese un ácido

$$NH_2 — CH_2 — COOH + NaOH \longrightarrow NH_2 — CH_2 — COONa + H_2O$$

Es decir que un aminoácido es anfótero y también lo serán las proteínas. Todos los α-aminoácidos, excepto la glicocola, tienen átomos de carbono asimétrico, por ello las moléculas proteicas tienen actividad óptica.

Las propiedades de las proteínas cambian al ser sometidas a acciones tales como el calor, electrólitos, etc., no recuperando sus propiedades al cesar la acción. Estas alteraciones reciben el nombre de *desnaturalización.*

Las proteínas calentadas con ácido nítrico se coagulan tiñéndose de amarillo, reacción *xantoproteica.*

Si se hierven con disolución diluida de hidróxido sódico y sulfato cúprico se colorean de violeta, reacción *del biuret.*

Hirviendo las disoluciones proteicas con disolución de hidróxido sódico al añadirles acetato de plomo se colorean de negro, debido a la formación de SPb.

Las moléculas proteicas pueden destruirse por hidrólisis en presencia de ácidos, bases, o enzimas llamados *proteasas,* por ejemplo la tripsina y la quimotripsina. La reacción de hidrólisis es la inversa de la formación del enlace peptídico.

Importancia de las proteínas para los seres vivos. — Constituyen este grupo de sustancias el componente fundamental del citoplasma. Mientras que los animales pueden prescindir en su dieta de los hidratos de carbono y de las grasas, no pueden prescindir de las proteínas. Los vegetales sintetizan aminoácidos para formar sus propias proteínas a partir del nitrógeno en forma amoniacal o de nitratos; pero los seres superiores necesitan in-

gerir aminoácidos preformados en sus dietas, si no todos algunos de ellos y esto lo consiguen consumiendo proteínas.

La digestión de las proteínas en el estómago de los mamíferos consiste en su hidrólisis catalizada por la pepsina para dar proteínas de cadena inferior (peptonas) y más tarde en el intestino se completa la hidrólisis mediante los enzimas tripsina y quimotripsina y peptidasas hasta llegar a degradarlas a aminoácidos.

Los aminoácidos se absorben por la mucosa intestinal y pasan a la sangre.

En las células tiene lugar la síntesis de las proteínas a partir de los aminoácidos, siendo la reacción catalizada por las *catepsinas*.

Los procesos de degradación y formación proteica tienen lugar de modo continuo en el organismo. Debe hacerse notar que existe la posibilidad de transformación de unos aminoácidos en otros para llenar las necesidades del ser vivo.

Hay algunos aminoácidos que no pueden ser sintetizados en el organismo y se les considera indispensables en la dieta.

Las proteínas forman las sustancias de sostén, se necesitan para conservar el peso y la vida de los mamíferos, para permitirles crecer y mantenerse en estado de salud. El promedio de proteínas ingerido por el hombre es de unos 100 g diarios.

El queso, las carnes, pescados, huevos y leche son los alimentos más ricos en proteínas.

Ejercicios

1. ¿Qué es un α-aminoácido?
2. Escribir la formación del enlace peptídico entre una molécula de glicocola y otra de alanina.
3. ¿Cuál es el fundamento de la clasificación de las proteínas?
4. ¿En qué se diferencian las proteínas simples y las conjugadas?
5. ¿Qué es el grupo prostético en una glucoproteína?
6. ¿Cómo podría probarse que las disoluciones de las proteínas son coloidales?
7. Describir brevemente qué es lo que debería hacerse para determinar el peso molecular de una proteína por el método de presión osmótica.
8. ¿Por qué son imprescindibles las proteínas en la dieta humana?

32. POLIMERIZACIÓN Y CONDENSACIÓN. MACROMOLÉCULAS

Definición y ejemplos de reacciones de polimerización y de condensación. — La polimería es el fenómeno producido al asociarse varias moléculas sencillas de un compuesto para dar otra más compleja sin que se registre pérdida de otras moléculas menores en la reacción.

Recordemos los ejemplos estudiados

$$3\,HCHO \xrightarrow{SO_4H_2} (HCHO)_3 \qquad \text{para formo}$$

$$3\,CH_3-CHO \xrightarrow{SO_4H_2} (CH_3-CHO)_3 \qquad \text{paraldehido}$$

$$3\,C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6 \qquad \text{benceno}$$

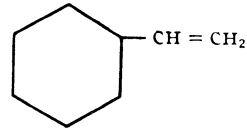
$$CH\equiv CH + CH\equiv CH \longrightarrow CH_2=CH-C\equiv CH \qquad \text{vinil acetileno}$$

Se llama *condensación* al tipo de polimerización que tiene lugar cuando al unirse varias moléculas sencillas se registra pérdida de moléculas menores. Por ejemplo recuérdese que al formarse los enlaces peptídicos entre aminoácidos se perdían moléculas de agua y al formarse disacáridos se perdía una molécula de agua entre dos de monosacárido y la reacción de condensación entre el fenol y el formol para la formación de bakelita.

Polimerización: Monómeros y polímeros. — La molécula inicial más sencilla, a partir de la cual se originará la molécula mayor, recibe el nombre de *monómero*. Si se asocian dos moléculas el compuesto formado es un *dímero*, si tres *trímero;* en general la asociación de *n* moléculas da lugar a un *polímero*.

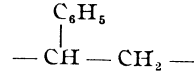
El monómero y el polímero tienen la misma composición centesimal.

Por ejemplo el estireno o vinil benceno se puede polimerizar para dar poliestireno

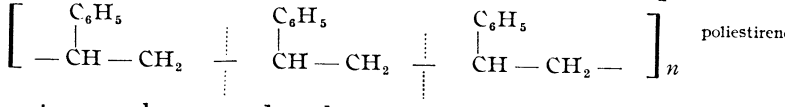


monómero

Se abre el doble enlace y quedaría



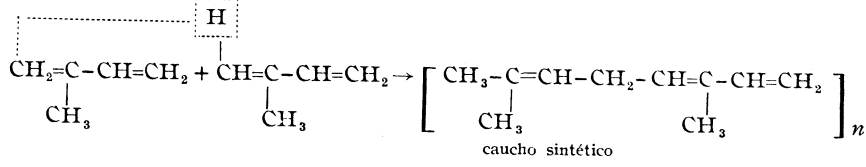
Al unirse varias moléculas de monómeros se formaría el polímero



poliestireno

En este caso el proceso de polimerización se ha realizado entre moléculas de un mismo compuesto, es una *isopolimerización*.

Otro ejemplo lo constituye la formación de caucho por polimerización del *isopreno* (2-metil-butadieno)



caucho sintético

Para que se realicen las reacciones de polimerización es preciso activar las moléculas; las moléculas activas se unen formando asociaciones. Por último debe interrumpirse la polimerización, lo que puede ocurrir por desactivación de los grupos.

Insaturación del monomero. — La tendencia a la polimerización la presentan en mayor o menor grado todas las substancias que poseen dobles enlaces y en general insaturación en su molécula.

No es ésta la única condición sino que la tendencia vendrá modificada por la presencia de sustituyentes, su clase y la mayor o menor distancia al doble enlace.

Así por ejemplo la tendencia del etileno a polimerizarse es pequeña mientras que la de estireno y del cloruro de vinilo es mucho mayor

$$CH_2 = CH_2 \; < \; C_6H_5 - CH = CH_2 \; < \; CH_2 = CH - Cl$$

Obsérvese que cuanto más electronegativo es el grupo introducido mayor es la capacidad de polimerización.

Despolimerización. — Las moléculas de los polímeros pueden experimentar degradación hasta llegar a descomponerse en sus componentes moleculares más sencillos, las moléculas del monómero. A este proceso, inverso de la polimerización, se le llama *despolimerización.*

Se produce la reacción al calentar el polímero a temperatura elevada. Por ejemplo, al calentar caucho se obtiene el hidrocarburo elemental *isopreno.* Análogamente ocurre con las resinas acrílicas que calentadas a temperaturas elevadas se descomponen.

En algunos casos la acción de los ácidos y álcalis producen la descomposición.

Copolimerización. — Cuando la polimerización tiene lugar entre los cuerpos distintos, ambos no saturados, el fenómeno se llama *copolimerización.* Es decir las dos moléculas de monómero son diferentes. Un ejemplo de ello lo constituye la copolimerización del cloruro de vinilo y del acetato de vinilo.

$$\begin{array}{l} Cl \\ | \\ CH = CH_2 \end{array} + \begin{array}{l} CH = CH_2 \\ | \\ OOC - CH_3 \end{array} \longrightarrow \left[\begin{array}{l} Cl \\ | \\ -CH - CH_2 - \end{array} \begin{array}{l} CH - CH_2 - \\ | \\ OOC - CH_3 \end{array} \right]_n$$

La cadena contiene unos 250 restos de monómero.

Ésta es la agrupación fundamental de la resina llamada *vinilita* utilizada para barnices.

Condensación: sencilla y múltiple. — Se ha definido la condensación como la asociación entre moléculas de monómero con separación de moléculas sencillas, agua, amoníaco, etc.

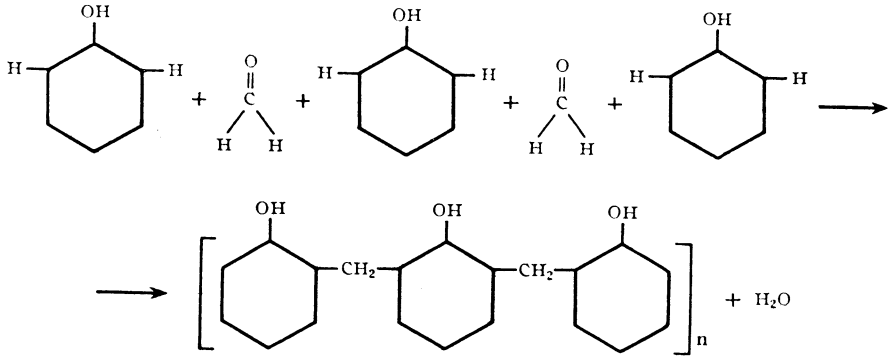
Se entiende por condensación sencilla a la realizada entre dos moléculas mediante sus grupos funcionales activos, no quedando en el dímero formado ningún grupo apto para reaccionar.

Una reacción simple de condensación sería la que tiene lugar entre dos moléculas de un alcohol para formar un éter

$$CH_3—CH_2—O\boxed{H + HO}—CH_2—CH_3 \longrightarrow \underset{\text{éter dietílico}}{CH_3—CH_2—O—CH_2—CH_3} + H_2O$$

Las condensaciones múltiples tienen lugar entre moléculas en las que quedan todavía centros activos capaces de dar lugar a nuevas condensaciones.

Ejemplo son las condensaciones entre el fenol y el formaldehído y entre la urea y el formaldehído, ya vistas anteriormente



o entre moléculas de etanodiol (glicol)

$$HO—CH_2—CH_2—\boxed{OH + H}O—CH_2—CH_2—\boxed{OH + H}O—CH_2—CH_2OH \longrightarrow$$
$$HO—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2OH + H_2O$$
$$\text{polietilenglicol}$$

Las reacciones de condensación tienen lugar por acción de agentes condensantes tales como ácidos y bases. El agua se elimina por evaporación durante el proceso.

Hidrólisis. — Cuando un polímero obtenido por condensación se somete a la acción del agua en condiciones adecuadas se produce la ruptura de su molécula, en fracciones menores, llegando incluso a obtenerse el monómero.

En resumen la hidrólisis de los polímeros de condensación es una reacción de despolimerización.

Así por ejemplo los disacáridos al hidrolizarse daban moléculas de monosacárido; las proteínas producen moléculas de aminoácidos en último término.

Moléculas lineales y ramificadas. — Al formarse polímeros por asociación o por condensación se ha visto que se forman cadenas, en las que se repite la unidad estructural que es el monómero.

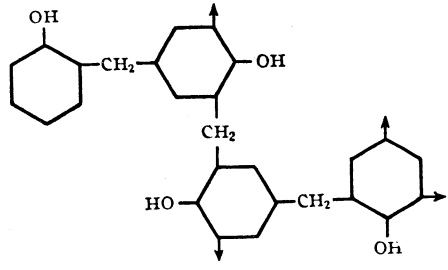
Estas cadenas pueden adoptar formas lineales, es decir cadenas alargadas. Lo cual no indica que deban ser rectas precisamente, extendiéndose en diversas direcciones del espacio. Lo fundamental es que *no existen enlaces transversales* entre ellas.

Los productos formados por ellas son líquidos o blandos y si son sólidos fácilmente fusibles y solubles. Por ejemplo el poliestireno y la vinilita.

A estas sustancias plásticas que son moldeables por el calor se les llama termoplásticos. Tienen la posibilidad de disolverse por que las moléculas del disolvente se introducen en los intersticios de la cadena.

Existen otros cuerpos constituidos por cadenas las cuales pueden unirse entre sí transversalmente dando lugar a la formación de redes en todas las direcciones del espacio.

Un ejemplo lo constituye la formación de bakelita en la que primeramente se forma una cadena lineal, pero quedan en ella puntos activos que permiten las uniones con otras cadenas por la posición orto y para



Las flechas indican las posiciones activadas.

Estos cuerpos forman plásticos duros e infusibles llamados *termoestables.*

Las macromoléculas en disolución. — En los procesos de polimerización se forman cadenas de muchos eslabones. El tamaño de estas entidades es grande no siendo raras las asociaciones en que el número de términos es superior a 2.000 moléculas del monómero.

La existencia de moléculas gigantes motivará que aquellos cuerpos capaces de disolverse den disoluciones coloidales. El proceso de disolución de una sustancia de este tipo es complejo, en principio las moléculas del disolvente se introducirán entre las cadenas del polímero ocupando huecos distintos lo que determinará un proceso de hinchamiento. La sucesiva introducción de moléculas de disolvente determinará la separación de las macromoléculas y el pase a la fase dispersa.

Los poliestirenos son solubles en benceno.

Los plásticos obtenidos por condensación del cloruro de vinilo y del

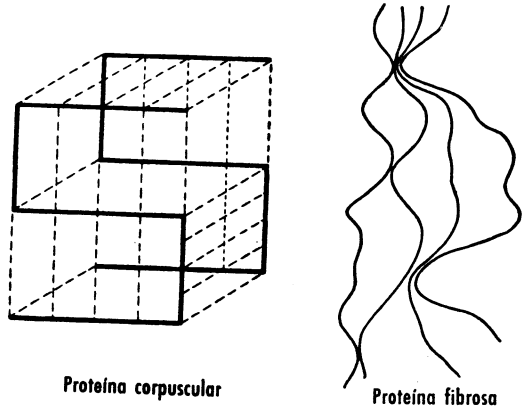


FIG. 147
Desnaturalización de moléculas proteicas

acetato se disuelven en cetonas y derivados halogenados de los hidrocarburos.

El peso molecular de estas sustancias sería el de la unidad estructural es decir de la cadena mínima.

Al determinarlo se observa que su valor es diferente según las condiciones experimentales en que se realiza la determinación, depende del grado de asociación entre las moléculas. Es interesante el conocimiento de este valor desde el punto de vista de las propiedades físicas del cuerpo. Se suele determinar mediante la presión osmótica de sus disoluciones.

Macromoléculas naturales. — Al explicar la naturaleza del carbono diamantino y grafítico ya se mencionó la formación de macromoléculas.

Asimismo la formación de celulosa y almidón son ejemplos característicos de macromoléculas. Las proteínas también son moléculas gigantes.

El gráfico (fig. 147) muestra la ordenación de las cadenas proteicas y la acción de los disolventes sobre ella.

Macromoléculas artificiales. — En los párrafos precedentes se han mencionado los métodos de formación de macromoléculas por asociación de moléculas del monómero o por condensación de las mismas. La posibilidad de obtención de macromoléculas artificiales ha sido el punto de partida para la fabricación industrial de plásticos o resinas sintéticas, sustancias moldeables y con propiedades mecánicas que les hacen susceptibles de ser utilizadas con profusión.

Los plásticos se han clasificado en dos grandes grupos: termoplásticos y termoestables.

Los primeros son los moldeables en caliente y su estructura está formada por cadenas sin enlaces transversales. Ejemplos ya mencionados son el

poliestireno y la vinilita. Para obtención de piezas de estos materiales, se vierten las sustancias fundidas en moldes adecuados.

Los plásticos termoestables son aquellos que no pueden fundirse pero pueden tornearse, cortarse, etc. La estructura está constituida por redes tridimensionales originadas por los enlaces transversales de las cadenas.

La obtención de piezas con este tipo de sustancias se realiza vertiendo el monómero en el molde y realizando la polimerización en él. El molde se separa del objeto aún caliente.

Se llaman elastómeros a los plásticos que pueden experimentar deformación, pero son capaces de recuperar su primitiva forma rápidamente. El más caracterizado es el caucho obtenido en la polimerización del isopreno.

Ejercicios

1. Defínase el concepto de polimería.
2. ¿Qué son monómeros y polímeros?
3. ¿Qué diferencia existe entre polimerización y copolimerización?
4. ¿En qué grupos de compuestos se presentan las reacciones de polimerización?
5. ¿Qué es polimerización por condensación?
6. Cítense ejemplos de condensación simple y múltiple.
7. ¿Qué relación existe entre los fenómenos de polimerización e hidrólisis de un polímero?
8. ¿Qué son termoplásticos y plásticos termoestables?
9. ¿Qué es un elastómero?
10. Escribir reacciones de polimerización, copolimerización, condensación sencilla y múltiple.

INDICE

QUÍMICA GENERAL E INORGÁNICA

1. Estructura del átomo 5
2. Sistema periódico de los elementos 17
3. Transmutaciones atómicas 26
4. Transmutaciones atómicas artificiales 32
5. Enlace químico 45
6. Las reacciones químicas. Equilibrio químico 55
7. Agua 65
8. Disoluciones. Presión osmótica 75
9. Disociación iónica 91
10. Electrólisis 94
11. Ácidos y bases 99
12. Oxidación. Reducción 107
13. Hidrógeno-oxígeno 114
14. Azufre. Anhídrido sulfuroso. Ácido sulfúrico 126
15. El aire. Gases nobles. Nitrógeno 139
16. Amoníaco y ácido nítrico 145
17. Carbono. Monóxido de carbono y anhídrido carbónico. Carburos . . . 154
18. La sílice y los silicatos. 162
19. Estado metálico 169
20. Siderurgia y productos siderúrgicos 181

QUÍMICA ORGÁNICA

21. Caracteres generales. Hidrocarburos saturados 188
22. Hidrocarburos etilénicos y acetilénicos. Petróleos 196
23. Hidrocarburos cíclicos. Destilación de la hulla 206
24. Alcoholes y fenoles 214
25. Aldehídos y cetonas 223
26. Ácidos orgánicos 227
27. Ésteres. Grasas. Jabones 233
28. Isomería 237
29. Hidratos de carbono 244
30. Funciones nitrogenadas 255
31. Proteínas 261
32. Polimerización y condensación. Macromoléculas 265

TABLA PERIODICA

GRUPO	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	GASES NOBLES
PERIODO 1	1 H 1,00797 K 1															2 He 4,0026 K 2
2	3 Li 6,939 L 1 K 2	4 Be 9,0122 L 2 K 2									5 B 10,811 L 3 K 2	6 C 12,011 L 4 K 2	7 N 14,0067 L 5 K 2	8 O 15,9994 L 6 K 2	9 F 18,9984 L 7 K 2	10 Ne 20,183 L 8 K 2
3	11 Na 22,9898 M 1 L 8 K 2	12 Mg 24,312 M 2 L 8 K 2	← ELEMENTOS DE TRANSICIÓN →								13 Al 26,9815 M 3 L 8 K 2	14 Si 28,086 M 4 L 8 K 2	15 P 30,9738 M 5 L 8 K 2	16 S 32,064 M 6 L 8 K 2	17 Cl 35,453 M 7 L 8 K 2	18 Ar 39,948 M 8 L 8 K 2
4	19 K 39,102 N 1 M 8 L 8 K 2	20 Ca 40,08 N 2 M 8 L 8 K 2	21 Sc 44,956 N 2 M 9 L 8 K 2	22 Ti 47,90 N 2 M 10 L 8 K 2	23 V 50,942 N 2 M 11 L 8 K 2	24 Cr 51,996 N 1 M 13 L 8 K 2	25 Mn 54,938 N 2 M 13 L 8 K 2	26 Fe 55,847 N 2 M 14 L 8 K 2	27 Co 58,933 N 2 M 15 L 8 K 2	28 Ni 58,71 N 2 M 16 L 8 K 2	29 Cu 63,54 N 1 M 18 L 8 K 2	30 Zn 65,37 N 2 M 18 L 8 K 2	31 Ga 69,72 N 3 M 18 L 8 K 2	32 Ge 72,59 N 4 M 18 L 8 K 2	33 As 74,922 N 5 M 18 L 8 K 2	34 Se 78,96 N 6 M 18 L 8 K 2	35 Br 79,909 N 7 M 18 L 8 K 2	36 Kr 83,80 N 8 M 18 L 8 K 2
5	37 Rb 85,47 O 1 N 8 M 18 L 8 K 2	38 Sr 87,62 O 2 N 8 M 18 L 8 K 2	39 Y 88,905 O 2 N 9 M 18 L 8 K 2	40 Zr 91,22 O 2 N 10 M 18 L 8 K 2	41 Nb 92,906 O 1 N 12 M 18 L 8 K 2	42 Mo 95,94 O 1 N 13 M 18 L 8 K 2	43 Tc (99) O 1 N 14 M 18 L 8 K 2	44 Ru 101,07 O 1 N 15 M 18 L 8 K 2	45 Rh 102,905 O 1 N 16 M 18 L 8 K 2	46 Pd 106,4 O N 18 M 18 L 8 K 2	47 Ag 107,870 O 1 N 18 M 18 L 8 K 2	48 Cd 112,40 O 2 N 18 M 18 L 8 K 2	49 In 114,82 O 3 N 18 M 18 L 8 K 2	50 Sn 118,69 O 4 N 18 M 18 L 8 K 2	51 Sb 121,75 O 5 N 18 M 18 L 8 K 2	52 Te 127,60 O 6 N 18 M 18 L 8 K 2	53 I 126,904 O 7 N 18 M 18 L 8 K 2	54 Xe 131,30 O 8 N 18 M 18 L 8 K 2
6	55 Cs 132,905 P 1 O 8 N 18 M 18 L 8 K 2	56 Ba 137,34 P 2 O 8 N 18 M 18 L 8 K 2	57 ☆ La 138,91 P 2 O 9 N 18 M 18 L 8 K 2	72 Hf 178,49 P 2 O 10 N 32 M 18 L 8 K 2	73 Ta 180,948 P 2 O 11 N 32 M 18 L 8 K 2	74 W 183,85 P 2 O 12 N 32 M 18 L 8 K 2	75 Re 186,2 P 2 O 13 N 32 M 18 L 8 K 2	76 Os 190,2 P 2 O 14 N 32 M 18 L 8 K 2	77 Ir 192,2 P O 17 N 32 M 18 L 8 K 2	78 Pt 195,09 P 1 O 17 N 32 M 18 L 8 K 2	79 Au 196,967 P 1 O 18 N 32 M 18 L 8 K 2	80 Hg 200,59 P 2 O 18 N 32 M 18 L 8 K 2	81 Tl 204,37 P 3 O 18 N 32 M 18 L 8 K 2	82 Pb 207,19 P 4 O 18 N 32 M 18 L 8 K 2	83 Bi 208,980 P 5 O 18 N 32 M 18 L 8 K 2	84 Po (210) P 6 O 18 N 32 M 18 L 8 K 2	85 At (210) P 7 O 18 N 32 M 18 L 8 K 2	86 Rn (222) P 8 O 18 N 32 M 18 L 8 K 2
7	87 Fr (223) Q 1 P 0 N 18 M 32 L 18 K 8 2	88 Ra (226) Q 2 P 0 N 18 M 32 L 18 K 8 2	89 ☆☆ Ac (227) Q 2 P 0 N 18 M 32 L 18 K 8 2													

☆ Tierras Raras o Lantanidos	58 Ce 140,12 P 2 O 9 N 19 M 18 L 8 K 2	59 Pr 140,907 P 2 O 9 N 20 M 18 L 8 K 2	60 Nd 144,24 P 2 O 8 N 22 M 18 L 8 K 2	61 Pm (147) P 2 O 8 N 23 M 18 L 8 K 2	62 Sm 150,35 P 2 O 8 N 24 M 18 L 8 K 2	63 Eu 151,96 P 2 O 8 N 25 M 18 L 8 K 2	64 Gd 157,25 P 2 O 9 N 25 M 18 L 8 K 2	65 Tb 158,924 P 2 O 9 N 26 M 18 L 8 K 2	66 Dy 162,50 P 2 O 9 N 27 M 18 L 8 K 2	67 Ho 164,930 P 2 O 9 N 28 M 18 L 8 K 2	68 Er 167,26 P 2 O 9 N 29 M 18 L 8 K 2	69 Tm 168,934 P 2 O 9 N 30 M 18 L 8 K 2	70 Yb 173,04 P 2 O 8 N 32 M 18 L 8 K 2	71 Lu 174,97 P 2 O 9 N 32 M 18 L 8 K 2
☆☆ Actinidos	90 Th 232,038 Q 2 P 0 N 19 M 32 L 18 K 8 2	91 Pa (231) Q 2 P 0 N 20 M 32 L 18 K 8 2	92 U 238,04 Q 2 P 0 N 21 M 32 L 18 K 8 2	93 Np (237) Q 2 P 0 N 22 M 32 L 18 K 8 2	94 Pu (242) Q 2 P 0 N 23 M 32 L 18 K 8 2	95 Am (243) Q 2 P 0 N 24 M 32 L 18 K 8 2	96 Cm (247) Q 2 P 0 N 25 M 32 L 18 K 8 2	97 Bk (247) Q 2 P 0 N 26 M 32 L 18 K 8 2	98 Cf (251) Q 2 P 0 N 27 M 32 L 18 K 8 2	99 Es (254) Q 2 P 0 N 28 M 32 L 18 K 8 2	100 Fm (253) Q 2 P 0 N 29 M 32 L 18 K 8 2	101 Md (256) Q 2 P 0 N 30 M 32 L 18 K 8 2	102 No (254) Q 2 P 0 N 31 M 32 L 18 K 8 2	

NOTACIÓN

N.° atómico

Símbolo

Estructura electrónica (Q P O N M L K)

Peso atómico

Pesos atómicos tomando como base ^{12}C

EDITORIAL TEIDE, S A "QUIMICA de 5.°", p. 16 - 17

OBRAS BÁSICAS DE FORMACIÓN CULTURAL

Editorial Teide
le ofrece
los mejores
textos
de
Física y Química
para
el ciclo
de Bachillerato

- FISICA Y QUIMICA (3.°). Plan 1967.
- FISICA Y QUIMICA (4.°). Plan 1967.
- FORMULACION Y NOMENCLATURA. I. Química inorgánica; II. Química orgánica.
- PROBLEMAS DE FISICA Y QUIMICA (4.° y reválida).
- GUIA DIDACTICA DE PROBLEMAS DE QUIMICA.

Edición 1972
Aprobada por O. M. 3-VIII-1966
Precio: 66 Ptas.